Farbige Ureide als Nachweis für α,β-ungesättigte, α-Halogen- und aromatische Carbonsäuren

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Gerhard Röttger

aus Berlin

Tag der Promotion: 15. Oktober 1940
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1940

Druck von Thomas & Hubert, Spezialdruckerei für Dissertationen, Weida i. Thür.

N 54

Referenten: Professor Dr. F. Zetzsche
Professor Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Fritz Zetzsche,

möchte ich für seine Anregungen und wertvollen Ratschläge, die er mir während der Durchführung der vorliegenden Arbeit zukommen ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

An dieser Stelle möchte ich ganz besonders den Herren K. Alder, H. Arnold, H. Beyer, H. Chomse, K. Dimroth, A. Dornow, W. Lange, G. Lock, A. Müller-Wien, G. Nymann, Th. Wagner-Jauregg und den Firmen E. Merck und Röhm & Haas, beide Darmstadt, bestens für die freundliche Überlassung von Präparaten danken. Sie haben dadurch viel zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 9

A. Allgemeines über Carbodiimide 9

B. Die Ureidbildung der Carbodiimide als Charakterisierungsmittel für Carbonsäuren 10

I. Ungesättigte aliphatische Säuren 12

II. Halogenfettsäuren 17

III. Aromatische Carbonsäuren 20

IV. Einige Monoureide des symmetrischen Di-p-diäthylaminophenylharnstoffs 24

V. Versuch der Erklärung der Farbigkeit der basischen Ureide (der „α-“ und „β-“ und der „o-“Effekt) 25

VI. Doppelfarbigkeit einiger Ureide 30

Experimenteller Teil 33

1. Allgemeines 33

2. N-Acyl-N, N′-bis-4-dimethylaminophenyl-harnstoffe . 34

3. N-Acyl-N, N′-bis-(4-diäthylaminophenyl)-harnstoffe . 68

4. Darstellung des s-Di-4-diäthylaminophenyl-thioharnstoffes und des Carbo-di-p-(diäthylamino)-phenylimids 74

5. Versuch zur Darstellung des Carbo-di-(p-dibenzylamino)-phenylimids 76

6. Versuch zur Reinigung der Arachinsäure über das Ureid 78

7. Darstellung der α-Brommelissinsäure und α-Jodmelissinsäure 79

Digitized by the Internet Archive
in 2026

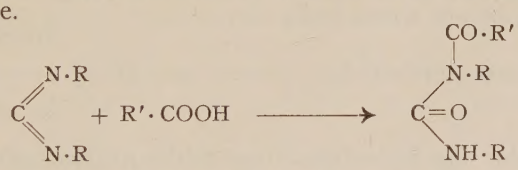
https://archive.org/details/IA41550812_0131

Theoretischer Teil.

A. Allgemeines über Carbodiimide.

Das erste Carbodiimid, das Carbodiphenylimid, dargestellt durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Diphenylthioharnstoff, wurde 1874 von *Weith*[1] beschrieben. Einige Zeit später gewann *Wills*[2] als erstes substituiertes Carbodiimid das Carbo-di-p-tolylimid. In den letzten Jahren sind besonders von *F. Zetzsche*[3] eine Reihe weiterer substituierter Carbodiimide beschrieben worden, hierunter befinden sich das Carbo-di-p-bromphenylimid, das Carbo-di-pyridylimid und das in dieser Abhandlung benutzte Carbo-di-p-dimethyl-amino-phenylimid. Die Darstellungsmethoden für Carbodiimide arbeiteten jedoch bisher unbefriedigend. In allerletzter Zeit ist *F. Zetzsche*[4] eine wesentliche Verbesserung der Darstellungsmethoden gelungen. Zur Entschwefelung wurde früher vor allem HgO verwendet, nach dem neuen Verfahren wird PbO (Tegoglätte) und wenig Schwefel (als Katalysator) verwendet. Die Ausbeuten betragen jetzt ca. 90% Imid.

Die Reaktionsmöglichkeiten der Carbodiimide sind sehr zahlreich. Die für die vorliegende Arbeit wichtigste Reaktion ist die von *C. Schall*[5] aufgefundene Addition von Carbonsäuren an Carbodiimide.



[1] *W. Weith*, B. **7**, 10 [1874].

[2] *W. Wills*, B. **14**, 1488 [1881].

[3] a) *F. Zetzsche, H. E. Meyer, H. Overbeck* und *W. Nerger*, B. **71**, 1512 [1938].
b) *E. Schmidt*, B. **71**, 1933 [1938].

[4] a) *F. Zetzsche*, B. **73**, 467 [1940].
b) Dissertation *W. Nerger*, 1938, Berlin.

[5] *C. Schall*, J. pr. **64**, 261 [1901].

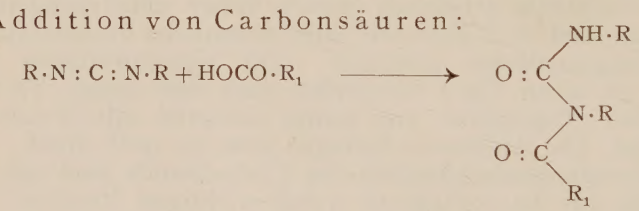
B. Die Ureidbildung der Carbodiimide als Charakterisierungsmittel für Carbonsäuren.

Die vorstehende Reaktion hat sich als sehr brauchbare Methode zur Charakterisierung und Identifizierung von Carbonsäuren[6] neben den bisher üblichen Methoden der Salz- und Ester-Bildung, Säurechlorid- und Säureamidbildung erwiesen. Ihre Vorteile bei Anwendung des z. B. in dieser Abhandlung benutzten Carbodi-p-dimethyl-amino-phenylimids (später abgekürzt „basisches Imid" genannt) sind kurz folgende:

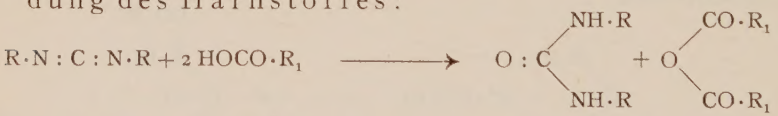
1. Die Ausführung der Reaktion ist sehr häufig bei Raumtemperatur möglich, hierdurch gestattet die Methode auch sehr empfindliche Säuren zu kennzeichnen.
2. Wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes, bezogen auf die zugrundeliegende Säure (flüssige Säuren geben feste Derivate).
3. Der Übergang der Säure in das Ureid ist fast stets von einem hohen Krystallisationsvermögen begleitet.
4. Die Säure kann sehr leicht durch Verseifung mittels Phosphorsäure aus dem Harnstoffderivat regeneriert werden (evtl. Methode zur Reinigung der Säuren).

Zum Reaktionsmechanismus ist zu erwähnen, daß neben der Ureidbildung (I) Harnstoffbildung (II) möglich ist.

I. Addition von Carbonsäuren:



II. Anhydrisierung zweier Carboxyle unter Bildung des Harnstoffes:



Eine Reihe von Dicarbonsäuren bildet mit basischem Imid nur Harnstoff[7], z. B. Oxalsäure, Bernsteinsäure und Glutarsäure.

[6] Die Kennzeichnung der Carbonsäuren als Ureide mit Hilfe der Carbodiimide.
a) I. Mitteilung *F. Zetzsche, E. Lüscher* und *H. E. Meyer*, B. **71**, 1088 [1938].
b) II. Mitteilung *F. Zetzsche, H. E. Meyer, H. Overbeck* und *H. Lindlar*, B. **71**, 1516 [1938].
c) III. Mitteilung *F. Zetzsche, H. Lindlar*, B. **71**, 2095 (1938).

[7] 6 c.

Manche Dicarbonsäuren geben bei der Umsetzung mit Imid neben Harnstoff auch Ureid. Welche der beiden Reaktionsmöglichkeiten Hauptreaktion wird, ist vornehmlich von der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur abhängig[8]. Mischt man Oxalsäure und basisches Imid (oder auch andere Imide) in einem indifferenten Lösungsmittel, so erhält man außer CO und CO_2 nur Harnstoff. Das heißt: die Oxalsäure wird ausschließlich in ihr Anhydrid übergeführt, welches nicht existenzfähig ist. Diese quantitative Überführung von Imid in Harnstoff durch Oxalsäure kann zur Bestimmung des Reinheitsgrades der Imide[9] benutzt werden.

Die Monocarbonsäuren hingegen reagieren fast ohne Ausnahme unter Ureidbildung, z. B. die Propionsäure. Eine ganze Anzahl von ihnen, z. B. die Ureide der Essigsäure, Propionsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolensäure sind als gut krystallisierende farblose Substanzen bereits beschrieben worden[10].

In Fortsetzung der erwähnten Arbeiten wurden von mir weitere Ureide des N-Acyl-N, N′-bis-(4-dimethylaminophenyl)-harnstoffs von obenstehender Zusammensetzung, die leicht aus der entsprechenden Carbonsäure und dem basischen Carbodiimid entstehen, dargestellt. Es konnte festgestellt werden, daß sich folgende Säuren: Lävulinsäure[11], Methoxyessigsäure und Cyanessigsäure ebenfalls mit basischem Imid zu Ureid umsetzen. Es sind farblose, gut krystallisierende Körper. Weiterhin konnte die Reaktion an sämtlichen Fettsäureureiden des N-Acyl-N, N′-bis-(4-diäthylaminophenyl)-harnstoffs glatt nachgewiesen werden, ebenfalls farblosen, gut krystallisierenden Substanzen.

Hingegen wurde bei der Umsetzung gewisser ungesättigter Carbonsäuren, Halogenfettsäuren sowie aromatischer Carbonsäuren mit basischem Imid wohl die gleiche Reaktion bestätigt gefunden; darüber hinaus zeigte sich aber, daß bei diesen Verbindungsgruppen Farbigkeit auftrat, während die entsprechenden Säuren der p-Tolylharnstoffe[12] farblose Ureide geben.

Es wurde versucht, eine Klärung zwischen Farbe und Konstitution der betreffenden Säuren herbeizuführen. Dabei erwies

---

[8] *F. Zetzsche* und *A. Fredrich*, B. **72**, 1735 [1939] und Dissertation *H. Lindlar*, Bern [1939].

[9] *F. Zetzsche* und *A. Fredrich*, B. **72**, 363 [1939].

[10] 6 b.

[11] Dissertation *H. Lindlar*, Bern [1939].

[12] B. **71**, 1090 u. f. [1938].

sich die folgende Einteilung auf Grund des umfangreichen Vergleichsmaterials als zweckmäßig:

I. Ungesättigte aliphatische Säuren.
II. Halogenfettsäuren.
III. Aromatische Carbonsäuren.

I. Ungesättigte aliphatische Säuren.

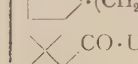
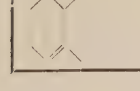
Die Abhängigkeit der Farbigkeit von der Konstitution der ungesättigten Säuren zeigt die Tafel 1.

Die Ureide der Acrylsäurereihe sind durchweg gelb, und zwar die Anfangsglieder tiefgelb resp. gelb. Mit steigender C-Zahl tritt eine gewisse Aufhellung der Farbe ein. Auch das Ureid der Δ^2-Hentriacontensäure ist noch eindeutig hellgelb. Der Farbeffekt scheint von der Acrylsäure bis zur C_{31}-Säure an Intensität abzunehmen und von einem satten Gelb zu einem grünstichigen Gelb aufzuhellen. Es muß jedoch betont werden, daß natürlich nur die Untersuchung der Absorptionsspektren zuverlässige Resultate über die Aufhellung der Farbe liefern kann. Die Grenze der Gelb-Erkennbarkeit dürfte nach den vorliegenden Untersuchungen noch weit über die C_{31}-Reihe hinausgehen und somit praktisch für alle Alkylacrylsäuren Gültigkeit haben. Bei den α-Acetylencarbonsäuren (Propiol-, Tetrolsäure) konnte gleicherweise dieselbe Gelbfarbe der Ureide festgestellt werden. Gegenüber den Säuren mit doppelter Bindung weisen die Ureide der Säuren mit dreifacher Bindung sichtbar keine zusätzliche Farbvertiefung auf. Die Farbe des Ureids der Propiolsäure entspricht in der Farbe dem Acrylsäureureid und das Tetrolsäureureid dem α-Crotonsäureureid.

Die Ureide der Säuren mit konjugierten Doppelbindungen wie Δ_2, Δ_4-Carbonsäuren (Sorbinsäure, Piperinsäure), ebenso wie die Zimt- und Furfuracrylsäure zeigen gegenüber den Alkylenacrylsäuren mit disjunkter Lage der Doppelbindungen (Geraniumsäure) und den β-Alkyl-acrylsäuren Farbvertiefung, die bei der Sorbin- und Zimtsäure bis ins Rotorange und bei der Piperinsäure bis ins Rote reicht.

Daß durch konjugierte Doppelbindungen die Absorptionsbande nach dem Sichtbaren verschoben und somit ein farbvertiefender Effekt ausgeübt wird, ist lange bekannt. Der Befund steht somit in Einklang mit früheren Beobachtungen. An Stelle der zweiten

Tafel 1.

Formel	Basisches Imid der	Farbe
I. Ungesättigte Carbonsäuren:		
$CH_2:CH\cdot CO\cdot Ur$	Acrylsäure	tiefgelb
$CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$	α-Crotonsäure	gelb
$CH_3\cdot(CH_2)_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$ . .	Δ^2-Hexensäure-(1)	gelb
$CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$. .	Δ^2-Octadecensäure-(1)	hellgelb
$CH_3\cdot(CH_2)_{27}\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$. .	Δ^2-Hentriacontensäure-(1)	hellgelb
$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$	Sorbinsäure	orange und gelb
$HO\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$	Fumarsäure	rot
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$	Zimtsäure	orange
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$	Piperinsäure	rot
$C_4H_3O\cdot CH:CH\cdot CO\cdot Ur$	Furfuracrylsäure	braungelb
$CH\equiv C\cdot CO\cdot Ur$	Propiolsäure	tiefgelb
$CH_3C\equiv C\cdot CO\cdot Ur$	Tetrolsäure	gelb
$C_6H_5\cdot C\equiv C\cdot CO\cdot Ur$	Phenylpropiolsäure	tiefgelb
II. Ergebnisse mit anderer Stellung der Doppelbindung:		
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot Ur$	β-Hexensäure-(1)	farblos
$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot Ur$ . . .	β-Benzalpropionsäure	gelbstichig-weiß
$Ur\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot Ur$	Δ^3-Hexendisäure-(1, 6)	farblos
$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot Ur$ . . .	Allylessigsäure	farblos
$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_7\cdot CO\cdot Ur$	Ölsäure	farblos
cis / trans $CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_{13}\cdot CO\cdot Ur$	Tetracosen-(15)-säure-(1)	farblos
$CH_2=CH-(CH_2)_8\cdot CO\cdot Ur$ . . .	ω-Undecylensäure	farblos
$CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_7\cdot CO\cdot Ur$	Linolsäure	farblos
$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_7\cdot CO\cdot Ur$	Linolensäure	farblos
 $\cdot(CH_2)_{12}\cdot CO\cdot Ur$	Chaulmoograsäure	farblos
	α-Cyclogeraniumsäure	farblos

konjugierten Doppelbindung tritt im Fall der Ureide der Zimtsäure der Phenylrest und im Fall des Furfuracrylsäureureides der Furylrest. Das aromatische System wirkt sich somit annähernd so aus wie eine zweite Doppelbindung in konjugierter Lage zur ersten α,β-Doppelbindung der Säure.

Auch innere Komplexsalzbildung wirkt farbvertiefend (rotes Monoureid der Fumarsäure).

Aus der Tafel 1 ist ersichtlich, daß Doppelbindungen, die nicht direkt benachbart der Carboxylgruppe stehen, z. B. Doppelbindungen in β,γ-Stellung oder noch weiter entfernt von der Carboxylgruppe im Gegensatz zu α,β-ständiger Doppelbindung, keine Farbvertiefung bewirken und somit farblose Ureide geben. Auch Säuren mit mehreren Doppelbindungen in von der Carboxylgruppe entfernterer Lage geben farblose Ureide, wie das Beispiel der Linol- und Linolen-Säure zeigt. Ebenfalls farblos sind die Ureide jener ungesättigten Säuren, deren Doppelbindung endständig ist, wie z. B. bei der Undecylensäure.

Die Farbigkeit der Ureide ungesättigter Säuren ist mithin an das Vorhandensein einer Doppelbindung in α,β-Stellung von der Gruppierung $RCH=CH-COOH$ geknüpft. Die Farbigkeit dieser Ureide der echten Acrylsäurereihe kann somit als bequemer Nachweis für Säuren dieser Konstitution dienen. Die Ureide sind meist sehr leicht zugänglich. Häufig genügt es, äquimolekulare Mengen der Säure und des basischen Imides in wenig Äther, Aceton oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel aufzulösen. Meist scheidet sich das Ureid aus dieser Lösung bei Raumtemperatur nach einiger Zeit gut krystallisiert ab. Das erhaltene Produkt ist in den meisten Fällen ohne weitere Umkrystallisation sofort analysenreif.

Bisher dienten für die Unterscheidung α,β-ungesättigter Carbonsäuren von solchen mit anderer Stellung der Doppelbindung[13] vornehmlich die leichte Reduzierbarkeit der α,β-ungesättigten Säuren durch Natriumamalgam oder Natrium und Alkohol[14] und ein charakteristischer, steiler Anstieg der Ultraviolett-Absorptionskurve bei den Δ^2-Säuren bei 240 mμ[15]. Daß u. a. Δ^2-Säuren im Dunkeln Brom viel langsamer addieren als die anderen un-

[13] Vgl. *H. Meyer*, „Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen", 6. Auflage, Verlag J. Springer, Wien 1938.

[14] *A. Baeyer*, A. **251**, 258 [1889]; **269**, 171 [1892].

[15] Vgl. z. B. *K. Grewe*, B. **72**, 429 [1939]; *K. Dimroth*, B. **71**, 1343 [1938].

gesättigten Säuren[16], läßt sich schon schwerer als analytisches Mittel verwenden. Eine Reihe weiterer Reaktionen dient vornehmlich der Unterscheidung der α,β- von den β,γ- und γ,δ-ungesättigten Säuren, wie z. B. die Lacton- und Jodlactonbildung, und eignet sich mehr für die Erkennung letztgenannter Säuren[17].

Der Nachweis für α,β-ungesättigte Säuren mit basischem Imid weist jedoch eine Ausnahme auf. Bei Einbeziehung α- und β-alkylierter oder arylierter Acrylsäuren vom Typus:

$$R\cdot CH : CR'\cdot COOH \qquad \text{und} \qquad CH_2 : CR'\cdot COOH$$

zeigte sich, daß deren basische Ureide im Vergleich mit denen der normalen Acrylsäuren keine oder eine so geringe Farbvertiefung aufwiesen, daß sie teils farblos, teils nur schwach farbig waren, wie die Tafel 2 zeigt.

Die Ureide der α-alkylierten Säuren der Acrylsäurereihe, wie z. B. die Methacrylsäure und Tiglinsäure, sind farblos. Das Ureid der der Methacrylsäure entsprechenden arylierten Säure, der Atropasäure, ist gelbstichig weiß.

α-Substitution in der Acrylsäurereihe bewirkt gegenüber den entsprechenden unsubstituierten Acrylsäuren Farberhöhung. Besonders hingewiesen sei auf die Ureide der α-alkylierten und α-arylierten Zimtsäuren. Gegenüber dem orangefarbigen Zimtsäureureid sind die Ureide der α-Methylzimtsäure und α-Phenylzimtsäure nur hellgelb.

Für den Einfluß der β,β'-Substitution in der Acrylsäurereihe liegt nur ein einziges Beispiel vor, das Ureid der Geraniumsäure. Es weist mit seiner grüngelben Farbe eine wenn auch nicht starke Farberhöhung gegenüber den gelben Ureiden der entsprechenden unsubstituierten Acrylsäuren auf. Von hemicyclischen Säuren, ebenfalls β,β'-substituierter Säuren, standen mir die Cyclohexyliden-essigsäure und die β-Dekyliden-essigsäure zur Verfügung, die ich beide der Liebenswürdigkeit des Herrn *Dimroth* verdanke. Das Ureid der Cyclohexyliden-essigsäure entspricht in der Farbe dem Ureid der Geraniumsäure, dagegen weist das farblose Ureid der β-Dekyliden-essigsäure eine besonders starke Farbaufhellung auf.

Eine α- und β,β'-substituierte Säure, wie die Trimethylacrylsäure, gab erwartungsgemäß ein farbloses Ureid.

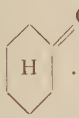
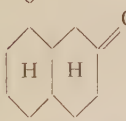
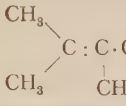
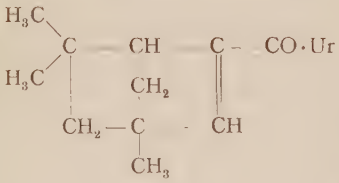
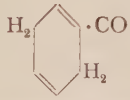
Ähnlich wie bei der β-Dekyliden- und Cyclohexyliden-essigsäure liegen wohl auch die Verhältnisse in der Reihe der hydrocyclischen

---

[16] *Sudborough, Thomas,* Proceed. chem. Soc. London **23**, 147 [1907].

[17] *H. Meyer,* l. c., S. 800, 802.

Tafel 2.

Formel	Basisches Ureid der	Farbe
„α-Effekt“:		
$CH_2 : C(CH_3) \cdot CO \cdot Ur$	Methacrylsäure	farblos
$CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot Ur$	Tiglinsäure	farblos
$CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot Ur$	Atropasäure	gelblich-weiß
$C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot Ur$	α-Methylzimtsäure	hellgelb
$C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot Ur$ . . .	α-Phenylzimtsäure	hellgelb
„β-Effekt“:		
$(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot Ur$	Geraniumsäure	hellgrün-gelb
	Cyclohexylidenessigsäure	hellgrün-gelb
	β-Dekylidenessigsäure	farblos
„α und β-Effekt“:		
	Trimethylacrylsäure	farblos
	γ-Fenchen-3-carbonsäure	gelbstichig-weiß
	$\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzoesäure	gelbstichig-weiß

Carbonsäuren mit α-ständiger endocyclischer Lage der Doppelbindung. Hier liegen zwei Beispiele vor, die γ-Fenchen-3-Carbonsäure und die $\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzoesäure, die mir von den Herren *Alder* und *Nyman* freundlicherweise überlassen wurden. Das Ureid der γ-Fenchen-3-carbonsäure ist gelbstichig-weiß, ähnlich wie das Ureid der $\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzoesäure. Die starke Aufhellung gegenüber den unsubstituierten Acrylsäuren steht mit der Ansicht in Einklang, daß sich die Δ'-Carbonsäuren der hydrocyclischen Reihe als α-Alkyl-acrylsäuren auffassen lassen.

Soweit diese wenigen Beispiele für α- und β-Substitution der α,β-ungesättigten Säuren zeigen, ist α- oder β-Substitution im allgemeinen wohl von hypsochromer Wirkung, im besonderen ist aber der Grad der Aufhellung von der individuellen Konstitution abhängig.

Ich nenne diese Erscheinung des hypsochromen Einflusses der α- und β-Substitution der α,β-ungesättigten Säuren „α- und β-Effekt". In diesem Zusammenhang sei auf den hindernden Einfluß hingewiesen, den α-Alkylierung, allerdings bei gesättigten Fettsäuren, auf den Verlauf von Ketonsynthesen hat[18].

II. Halogenfettsäuren.

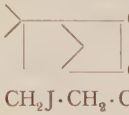
Eine in ihrem Verhalten ähnliche Farbigkeit der Ureide, wie vorstehend bei den ungesättigten aliphatischen Säuren beschrieben, findet sich auch bei den Halogenfettsäuren. Ebenso wie α,β-ungesättigte Carbonsäuren bilden auch α-Halogenfettsäuren farbige Ureide des Bis-[4-dimethylaminophenyl]-harnstoffs, während β,γ- und andere Stellung des Halogens eine Farbvertiefung normalerweise nicht hervorruft.

In der folgenden Tafel 3 sind eine Anzahl N-Acyl-N, N'-bis-[4-dimethylaminophenyl]-harnstoffe mit halogeniertem Acylrest zusammengestellt, die auf dem schon vorstehend beschriebenen Wege aus dem basischen Imid und den entsprechenden Säuren meistens leicht erhalten wurden.

Die Zusammenstellung zeigt, daß Brom und Jod in α-Stellung eine stärkere Farbvertiefung hervorrufen als Chlor. Der Unterschied zwischen Brom und Jod dagegen ist anscheinend nicht sehr beträchtlich, am stärksten tritt er bei den Monohalogenessigsäuren auf.

[18] *Peak* und *Robinson*, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1582; *Chuang, Ma, Tun, Huang*, B. **72**, 950 [1939].

Tafel 3.

	Formel	Basisches Ureid der	Farbe
1	$CH_3 \cdot CHCl \cdot CO \cdot Ur$	α-Chlorpropionsäure	hellgelb
2	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot Ur$	α-Chlorbuttersäure	hellgelb
3	$CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot Ur$	α-Chlorcrotonsäure	gelb
4	$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO \cdot Ur$.	Phenylchloressigsäure	hell-grün-gelb
5	$CH_2Cl \cdot CO \cdot Ur$.	Monochloressigsäure	farblos
6	$CHCl_2 \cdot CO \cdot Ur$	Dichloressigsäure	hellgelb
7	$CCl_3 \cdot CO \cdot Ur$	Trichloressigsäure	gelb
8	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot Ur$	α-Brompropionsäure	tiefgelb
9	$CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot Ur$	α-Brom-buttersäure	tiefgelb
10	$CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO \cdot Ur$ . .	α-Brom-i-valeriansäure	hellgelb
11	$CH_3(CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot Ur$	α-Brom-n-capronsäure	gelb
12	$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH \cdot CBr(CH_3) \cdot CO \cdot Ur \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$ . .	α-Brom-α, β-dimethyl-buttersäure	hellgelb
13	$CH_3(CH_2)_{13} \cdot CHBr \cdot CO \cdot Ur$ . . .	α-Brompalmitinsäure	hellgelb
14	$CH_3 \cdot (CH_2)_{21} \cdot CHBr \cdot CO \cdot Ur$ . . .	α-Bromtetracosansäure	hellgelb
15	$CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CHBr \cdot CO \cdot Ur$ . . .	α-Brommelissinsäure	hellgelb
16	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO \cdot Ur$.	α-Methyl-α, β-dibrom-buttersäure	kräftig gelb
17	$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH \cdot Br \cdot CO \cdot Ur$ . . .	β-Phenyl-α, β-dibrom-propionsäure	tiefgelb
18	$CH_2Br \cdot CO \cdot Ur$	Monobromessigsäure	gelbstichig-weiß
19	$CBr_3 \cdot CO \cdot Ur$	Tribromessigsäure	gelb
20	$CH_3CHJ \cdot CO \cdot Ur$	α-Jodpropionsäure	tiefgelb
21	$CH_3 \cdot (CH_2)_{28} \cdot CHJ \cdot CO \cdot Ur$	α-Jodmelissinsäure	gelb
22	$CH_2J \cdot CO \cdot Ur$	Monojodessigsäure	grün-gelb
23	$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ur$	β-Chlorpropionsäure	farblos
24	$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ur$	β-Chlor-n-buttersäure	farblos
25	$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ur$	β-Brompropionsäure	farblos
26	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2CO \cdot Ur$	β-Brom-n-buttersäure	farblos
27	$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ur$	β-Brom-β-phenylpropion-säure	gelb
28	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot (CHBr)_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot Ur$	Hexabromstearinsäure	farblos
29		2-Brom-fenchancarbon-säure [19]	farblos
30	$CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ur$	β-Jodpropionsäure	gelblich-weiß

[19] Zur Konstitution: *G. A. Nyman* und *E. Elomaa*, A. **539**, 266 [1939].

In der Tafel 3 sind zunächst einige chlorierte Säuren aufgeführt. Das α-Chlorpropionsäureureid und α-Chlorbuttersäureureid sind hellgelb, die entsprechenden Ureide der β-chlorierten Säuren sind, wie aus der Tafel weiter unten ersichtlich ist, farblos. Bei dem α-Chlorcrotonsäureureid ist die Farbigkeit gegeben

1. durch die α,β-ungesättigte Gruppierung und
2. durch die α-Halogenierung. Das Ureid dieser Säure ist gelb.

Eine Ausnahme in der Farbigkeit der Ureide unter den halogenierten Säuren bildet als Anfangsglied das der Monochloressigsäure, es ist farblos. Die Di- und Tri-chloressigsäure-ureide sind jedoch hellgelb beziehungsweise gelb. Es wird an anderer Stelle versucht werden eine Erklärung für diese Ausnahme zu geben.

Die Übersicht über die Bromfettsäuren zeigt zunächst die schon erwähnte Beobachtung, daß die Ureide der bromierten Säuren gegenüber den entsprechenden Ureiden der chlorierten Säuren farbvertieft sind, z. B. ist das α-Brompropionsäureureid tief gelb, das α-Chlorpropionsäureureid hingegen hellgelb.

Ebenso wie bei den Ureiden der α,β-ungesättigten Säuren nimmt die Farbintensität von den α-Halogen-propionsäureureiden an langsam ab, womit gleichzeitig eine Farbaufhellung verknüpft zu sein scheint. Das α-Brompropionsäure-ureid ist tiefgelb, ebenfalls noch das α-Bromcapronsäure-ureid. Die α-Brompalmitin- und α-Bromtetracosansäure-ureide sind hellgelb und das α-Brommelissinsäure-ureid ist nur noch blaßgelb.

Die Ureide der β-bromierten Säuren: β-Brompropionsäure, β-Brombuttersäure, 2-Brom-fenchancarbonsäure sind farblos.

Durch eine Häufung nicht α-ständiger Bromatome, wie z. B. bei dem Ureid der Hexabromstearinsäure, wird trotz einer womöglich vorhandenen Farbvertiefung nicht die Sichtbarkeitsschwelle überschritten. Ein analoges Verhalten liegt in der Reihe der ungesättigten Säuren bei dem Ureid der Linolensäure vor (vgl. Tafel 1).

Gegenüber dem orangefarbigen Zimtsäureureid ist das Ureid des Zimtsäuredibromids kräftig gelb.

Es war mitgeteilt worden, daß der Nachweis für α,β-ungesättigte Säuren die Ausnahme aufweist, daß α- oder β,β'-alkylierte oder arylierte ungesättigte Säuren nur eine sehr geringe Farbvertiefung zeigen, so daß häufig die Schwelle der Farbigkeit nicht überschritten wird („α- und β-Effekt"). Die Tiglinsäure war in diesem Zusammenhang als farblos beschrieben. Durch einfache Bromierung der Doppelbindung ist nun aber ebenfalls die Entscheidung ermöglicht, ob es sich um eine α,β-ungesättigte Gruppierung handelt, z. B. ist Tiglinsäuredibromid als α,β-bromierte Säure kräftig gelb.

Das Monobromessigsäure-ureid ist nur gelbstichig-weiß. Eine weitere Ausnahme, auf die an anderer Stelle (vgl. Abschnitt V) eingegangen werden soll, ist das β-Brom-β-phenylpropionsäure-ureid, das trotz nur β-ständigen Bromatoms gelb ist.

Bei den Ureiden der α-Jodfettsäuren ist hervorzuheben, daß die Jodverbindungen die stärkste Farbvertiefung unter den Halogenen hervorrufen. Während das Ureid der α-Brommelissinsäure nur noch eine blaßgelbe Farbe aufweist, ist das α-Jodmelissinsäure-ureid noch rein gelb. Im allgemeinen tritt bei dem Vergleich mit dem Auge die Farbvertiefung beim Übergang von Cl $\rightarrow$ Br stärker in die Erscheinung als beim Übergang von Br $\rightarrow$ J. Ein gutes Beispiel für die Abstufung der Farbigkeit unter den Halogenen stellen die halogenierten Essigsäure-ureide oder auch die weiter unten (vgl. Abschnitt III) aufgeführten Ureide der p-Halogenbenzoesäuren dar.

Ureid der Monochloressigsäure	farblos
Ureid der Monobromessigsäure	gelbstichig-weiß
Ureid der Monojodessigsäure	grün-gelb.
Ureid der p-Chlorbenzoesäure	grün-gelb.
Ureid der p-Brombenzoesäure	gelb
Ureid der p-Jodbenzoesäure	orange-gelb.

III. Aromatische Carbonsäuren.

Aromatische Carbonsäuren geben teils farbige, teils farblose basische Ureide. Es ist aber nicht überraschend, daß hier eine größere Mannigfaltigkeit als in der Acrylsäurereihe zu beobachten ist. Die Einführung des basischen Harnstoffrestes wirkt sich bei der Benzoesäure bereits so farbvertiefend aus, daß eine, wenn auch schwache Gelbfärbung auftritt.

Die Darstellung der basischen Ureide der o-, m- und p-Toluylsäure, Methoxy-, Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanbenzoesäuren ließ eine Regelmäßigkeit in der Farbigkeit in Abhängigkeit vom Substitutionsort erkennen, wie die Tafel 4 zeigt.

Danach sind bei den aufgeführten Substituenten:

1. die o-Verbindungen die farbhellsten, dann folgen die m-Verbindungen, und am farbtiefsten sind die p-Verbindungen;
2. bezogen auf die Stammsubstanz, das Benzoesäureureid, hat die o-Substitution in allen Fällen eine deutlich hypsochrome Wirkung. Die m-Verbindungen entsprechen ungefähr der Stamm-

Tafel 4.

Basisches Ureid der	o	m	p
Benzoesäure	—	—	blaßgelb
Toluylsäure	farblos	gelb-grün	schwach gelb
Methoxybenzoe-säure	farblos	sehr schwach blaßgelb	sehr schwach blaßgelb
Chlorbenzoesäure	farblos	grün-gelb	grün-gelb
Brombenzoesäure	farblos	grün-gelb	gelb
Jodbenzoesäure	gelblich-weiß	gelb	orange-gelb
Cyanbenzoesäure	sehr schwach blaßgelb	grün-gelb	kräftig gelb
Pyridincarbonsäure	farblos	blaßgelb	gelb

Veratrumsäure	blaßgelb
Piperonylsäure	blaßgelb
α-Naphthoesäure	blaßgelb
β-Naphthoesäure	tiefgelb
Isophthalsäure	blaßgelb
Terephthalsäure	tiefgelb
Pentachlorbenzoesäure	farblos
Pentachlorzimtsäure	orange
2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)	gelbstichig-weiß
2, 6-Dimethyl-pyridincarbonsäure-(3)	blaßgelb

substanz, die p-Verbindungen sind häufig kräftig farbvertieft*).

3. Die Pyridincarbonsäuren als Beispiele heterocyclischer Carbonsäuren vom aromatischen Zustand reihen sich mit ihren basischen Ureiden völlig der Benzolreihe an, indem das ringgebundene N-Atom wie ein Substituent wirkt.

Veratrum- und Piperonylsäureureid als Beispiele m- und p-substituierter Ureide zeigen im Farbton kaum, in der Farbintensität nur eine geringe Verstärkung gegenüber den m- und p-Methoxylverbindungen.

*) Die geringe Farbintensität einiger dieser Ureide erlaubt in einigen Fällen bei der Beurteilung mit dem bloßen Auge keine sichere Entscheidung über Farbtonunterschiede, doch erscheinen die p-Verbindungen gegenüber den m-Verbindungen in allen Fällen farbvertieft. Am unsichersten ist die Entscheidung bei den m- und p-Methoxybenzoesäure-ureiden.

Die hypsochrome Wirkung der o-Substitution macht sich offenbar auch bei Mehrfachsubstitution bemerkbar, da das 2-Methylpyridincarbonsäure-(3)-ureid die gelbe Farbe des Nicotinsäureureids verloren hat, und da das α-Naphthoesäure-ureid farbheller ist, als das β-Ureid. Auch die Farblosigkeit des Pentachlorbenzoesäure-ureids kann derartig bedingt sein, wobei erwähnt sei, daß das Pentachlorzimtsäure-ureid denselben Farbton aufweist, wie das Zimtsäureureid selbst, eine Farbvertiefung durch Perchlorierung des Phenylrestes also auch hier nicht bemerkbar ist.

Das blaßgelbe Ureid der α-Naphthoesäure und das gelbe Ureid der β-Naphthoesäure unterliegen wahrscheinlich ebenfalls derselben Regel über die Farbigkeit bei o-, m-, p-, resp. α,β-Substitution. Ich nenne diese Erscheinungen „o-Effekt".

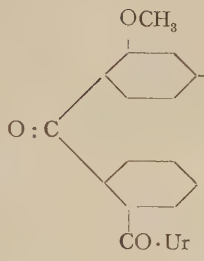
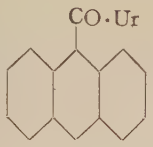
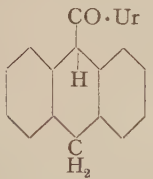
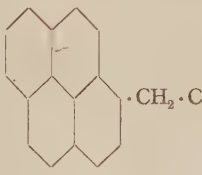
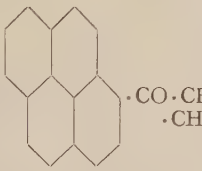
In Tafel 5 ist eine weitere Reihe Ureide aromatischer Carbonsäuren aufgeführt. Die in dieser Tabelle zusammengestellten Beispiele haben bei der großen Mannigfaltigkeit der aromatischen Carbonsäuren vorläufig nur den Charakter von Stichproben, solange die entsprechenden stellungsisomeren Verbindungen nicht dargestellt sind.

Besonders starke Farbvertiefung fällt z. B. in der heterocyclischen Reihe bei der Furan-α-carbonsäure und der Thiophen-α-carbonsäure auf.

Aus der Tafel 4 und 5 ergibt sich, daß im allgemeinen die unmittelbare Verknüpfung eines aromatischen Systems mit der Carboxylgruppe sich in den basischen Ureiden annähernd so auswirkt, wie eine α,β-ständige Äthylengruppe (vgl. auch das Sorbinsäure-ureid mit dem Zimt- und Furfuracrylsäure-ureid). Entsprechend reicht die mittelbare Verknüpfung über aliphatische Gruppen (Diphenylessigsäure, γ-Pyrenyl-buttersäure, Hydrozimtsäure) oder wie die Verknüpfung mit hydrierten Ringgliedern (9, 10-Dihydro-anthracen-carbonsäure-(9)), die hier mit der Diphenylessigsäure verglichen werden kann, ebensowenig wie eine Häufung nicht α,β-ständiger Doppelbindungen in den Olefincarbonsäuren (Linol-, Linolen-säure) aus, um eine womöglich vorhandene Farbvertiefung die Sichtbarkeitsschwelle überschreiten zu lassen.

Da Farbigkeit und Farbänderung bei den basischen Ureiden nicht allein durch das Zusammentreffen α,β-ungesättigter oder α-halogenierter Carboxylreste mit dem basischen Ureid bedingt sein muß, sondern durch das Zusammenspiel anderer Faktoren ausgelöst sein kann, kann es nicht überraschen, wenn die Einführung des basischen Harnstoffrestes mit seinen zwei starken

Tafel 5.

	Formel	Basisches Ureid der	Farbe
1		2′, 4′-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)	gelb
2		Anthracen-carbonsäure-(9)	gelb
3		9, 10-Dihydroanthracen-carbonsäure-(9)	farblos
4	$(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot Ur$	Diphenylessigsäure	farblos
5	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Ur$	Hydrozimtsäure	farblos
6		γ-1-Pyrenyl-buttersäure	gelbstichig-weiß
7		β-1-Pyrencarboyl-propionsäure	grün
8	$C_4H_3O \cdot CO \cdot Ur$	Furan-α-carbonsäure	tiefgelb
9	$C_4H_3S \cdot CO \cdot Ur$	Thiophen-α-carbonsäure	orangegelb

auxochromen Dimethylaminogruppen in kräftige Chromogene ebenfalls Farbvertiefung auslöst. So ist das basische Ureid der gelben β-1-Pyren-carboyl-propionsäure grün, während ihr Reduktionsprodukt, die γ-1-Pyrenyl-buttersäure gelblich-weiß ist.

IV. Einige Monoureide des symmetrischen Di-p-diäthylaminophenylharnstoffs.

Vorstehend ist gezeigt worden, daß die N-Acyl-N, N′-bis-[4-dimethyl-aminophenyl]-harnstoffe farbig sind, wenn R im weiteren Sinne ein α, β-ungesättigter Rest ist. Es sollte nun untersucht werden, ob die N-Acyl-N, N′-bis-[4-diäthyl-aminophenyl]-harnstoffe einen farbvertiefenden Effekt gegenüber den vorgenannten „Dimethyl"-Harnstoffen aufweisen, insbesondere ob die Alkyl-Acrylsäure-ureide farbtiefer sind und ob die teils farblosen oder sehr schwachfarbigen α, β-alkylierten bzw. arylierten Acrylsäure-ureide („α- und β-Effekt") farbig resp. farbvertieft sind. Wie die nachstehende Tafel 6 zeigt, in der der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen die Farben für „Diäthyl" und „Dimethyl" nebeneinander gestellt sind, ist durch die Einführung von „Diäthyl" der erwartete farbvertiefende Effekt gegeben, jedoch nur in sehr geringem Ausmaß. Bei der Tiglinsäure wird die Schwelle der Farbigkeit nicht überschritten. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Einführung der „Diäthylgruppe" keine wesentliche Verbesserung darzustellen scheint,

Tafel 6.

Säure	Farbe für „Diäthyl"	Farbe für „Dimethyl"
α-Crotonsäure	gelb	gelb
Fumarsäure	rot	rot
Zimtsäure	hellrot	orange
Tiglinsäure	farblos	farblos
Atropasäure	blaßgelb	gelbstichig-weiß
Benzoesäure	blaßgelb *)	blaßgelb
β-1-Pyrencarboylpropionsäure	grün	grün

*) Einen Farbton gelbstichiger als für „Dimethyl".

abgesehen von der erhöhten Löslichkeit der Ureide der Äthylreihe, die ihre Gewinnung erschwert.

Ein Versuch an Stelle der Äthylgruppe die kräftiger farbvertiefend wirkende Benzylgruppe zu setzen und so den „α, β"- und „o-Effekt" zu überwinden, scheiterte bisher an dem Unvermögen den synthetisierten Di-[4-dibenzyl-aminophenyl]-thioharnstoff unter H_2S-Abgabe nach den Methoden von *E. Schmidt*[20] oder *W. Nerger*[21] in das Carbodiimid zu überführen.

Ergänzend sei erwähnt, daß es sich bei der Fumarsäure in der Dimethylreihe um das Monoureid handelt, während in der Diäthylreihe das Diureid der Fumarsäure vorliegt, so daß die beiden Ureide in ihrer Farbigkeit wohl nicht unmittelbar miteinander verglichen werden können. Die ausschließliche Bildung des Monoureides in der Methylreihe und des Diureides in der Äthylreihe ist bei der Fumarsäure auf Löslichkeitsunterschiede zurückzuführen. Das Monoureid der Methylreihe ist völlig unlöslich, während die höhere Löslichkeit sämtlicher Ureide der Äthylreihe (vgl. auch den ersten Abschnitt im experimentellen Teil) die Fortbildung zum Äthyldiureid ermöglicht. Dieselben Erscheinungen haben bereits *Zetzsche* und *Lindlar*[22] bei anderen Dicarbonsäureureiden (z. B. bei der Adipinsäure) beschrieben.

V. Versuch der Erklärung der Farbigkeit der basischen Ureide.

Aus den vorhergegangenen Abschnitten I—IV geht hervor, daß man grundsätzlich α, β-ungesättigte Carbonsäuren, α-Halogencarbonsäuren und aromatische Carbonsäuren mit Hilfe der basischen Carbodiimide (Carbo-di-[p-dimethylamino]-phenylimid und Carbo-di-[p-di-äthylamino]-phenylimid) zu mehr oder minder farbigen Ureiden des N-Acyl-N, N′-bis-[4-dimethylaminophenyl]-harnstoffs beziehungsweise des N-Acyl-N, N′-bis-[4-diäthylaminophenyl]-harnstoffs umwandeln kann. Es geht aus den genannten Abschnitten aber außerdem hervor, daß in einigen Fällen Farbigkeit nicht auftritt oder die Verbindungen nicht den Farbgrad aufweisen, den man aus Analogieschlüssen erwarten sollte. Diese Unregelmäßigkeiten seien kurz zusammengefaßt.

---

[20] *E. Schmidt*, B. 71, 1933 [1938].

[21] *W. Nerger*, Dissertation, Berlin 1939; B. 73, 467 [1940].

[22] B. 71, 2095 [1938].

A. In der Reihe der α,β-ungesättigten und aromatischen Carbonsäuren sind es folgende Unregelmäßigkeiten:

I. Der „α-“ und „β“-Effekt in der Reihe der α,β-ungesättigten Säuren, der ausdrücken soll, daß α- oder/und β-alkylierte oder arylierte Acrylsäureureide gegenüber den echten Acrylsäureureiden eine Farbaufhellung aufweisen (z. B. Farblosigkeit des Methacrylsäureureides gegenüber dem gelben α-Crotonsäureureid).

II. Ist das blaßgelbe Benzoesäure-ureid wesentlich farbheller, als das kräftig-gelbe Acrylsäure-ureid, d. h. die Phenylgruppe ist in ihrem Farbwert geringerwertig als eine Äthylengruppe.

III. Die Furan- und Thiophen-α-carbonsäure-ureide (tiefgelb und orangegelb) sind tieferfarbig als das Benzoesäure-ureid.

IV. Die α-Acetylencarbonsäure-ureide (Propiolsäure, Tetrolsäure, Phenylpropiolsäure) weisen gegenüber den Acryl- und Crotonsäure-ureiden und dem Zimtsäureureid keine Farbvertiefung auf, obwohl die Acetylengruppe ungesättigter als die Äthylengruppe ist.

V. Unter den Ureiden der substituierten aromatischen Carbonsäuren weisen die o-substituierten Verbindungen der Toluyl-, Methoxy-, Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanbenzoesäurereihe nicht nur gegenüber den p-, sondern auch gegenüber den m-Verbindungen eine kräftige Farbaufhellung auf, vergleiche Tafel 4. (Ich nannte diese Erscheinung „o-Effekt“.)

B. Ebenso zeigten die Halogencarbonsäureureide Unregelmäßigkeiten auf, deren Farbigkeit, da es sich ja im Gegensatz zu den vorerwähnten Carbonsäureureiden um gesättigte Säuren handelt, an und für sich schon beachtenswert erscheint.

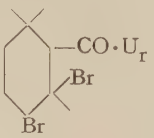
VI. Die Monohalogenessigsäuren geben gegenüber ihren Homologen stark farbaufgehellte Ureide (z. B. Monobromessigsäure gelbstichig-weiß, α-Brompropionsäureureid tiefgelb).

VII. Das Chlorpropionsäureureid (hellgelb) ist farbtiefer als das Phenylchloressigsäureureid (hell-grüngelb), d. h. die Phenylgruppe erscheint als schwächeres Chromophor als die Methylgruppe.

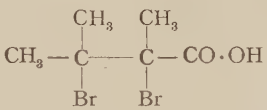
VIII. Besonders auffällig in der Reihe der Halogen-carbonsäure-ureide ist die Farbigkeit gewisser β-Halogencarbonsäure-ureide, wie z. B. des Ureides der β-Brom-β-phenylpropionsäure, das in einer gelben und roten Form gefaßt werden konnte und in abgeschwächtem Maße das β-Jodpropionsäure-ureid, das gelblichweiß ist.

C. IX. Das Auftreten verschiedener Farbigkeit bei ein und demselben Ureid (vgl. die folgende Tafel 6).

X. Auffällig ist die zum erstenmal beobachtete Reaktionsträgheit einiger Carbonsäuren, wie des α-Cyclogeraniumsäuredibromides



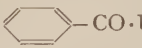
und der 2, 3-Dibrom-2, 3-Dimethylbutansäure



Betrachtet man den Bau der in den Punkten I, II und V genannten Ureide gegenüber der Stammsubstanz aller α, β-ungesättigten Ureide, dem Acrylsäureureid,

Acrylsäure-ureid (tiefgelb) . . . $CH_2 : CH \cdot CO \cdot Ur$

Methacrylsäure-ureid (farblos) $CH_2 : C(CH_3) \cdot CO \cdot Ur$

Benzoesäureureid (blaßgelb) . . 

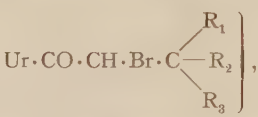
Propiolsäureureid (tiefgelb) . . . $CH \equiv C \cdot CO \cdot Ur$

so zeigt sich, daß die farbaufgehellten Ureide in α- oder / und β-Stellung kein Wasserstoffatom aufweisen, also quartäre C-Atome enthalten. Ein ähnliches Ergebnis hat in der Reihe der Halogencarbonsäureureide die Betrachtung der unter den Ziffern VI und VII genannten Abweichungen. So weisen weder die Halogenessigsäuren (CH_2 [Hal.] · CO · Ur) noch die Phenylchloressigsäure ($C_6H_5 \cdot CH \cdot Cl \cdot CO \cdot Ur$) ein in β-Stellung befindliches H-Atom auf. Der Vergleich der Ureide der α-Brombuttersäure, α-Bromisovaleriansäure, α-Brom-n-capronsäure und α-Brom-α, β-dimethylbuttersäure (Tafel 3) deutet wohl auch auf das Vorliegen des „α- und β-Effektes“ in der Reihe der

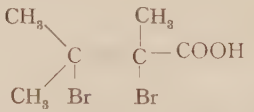
Halogencarbonsäuren hin, denn die Ureide der in α- oder / und β-Stellung substituierten Säuren (α-Brom-α,β-dimethylbuttersäure und α-Bromisovaleriansäure) weisen gegenüber ihren normalen Isomeren eine deutliche Farbaufhellung auf.

Es ergibt sich demnach, daß für die volle Auswirkung der von mir beobachteten Farbeffekte sowohl in α- als auch in β-Stellung Wasserstoff, beziehungsweise bei den Halogenfettsäureureiden Halogen und Wasserstoff vorhanden sein muß.

Die oben erwähnte Erscheinung des α- und β-Effektes auch bei den Halogencarbonsäuren deutet darauf hin, daß der Gruppierung $Ur \cdot CO \cdot CH = CHR$ die Gruppierung $Ur \cdot CO \cdot CH(Hal) \cdot CH_2R$ entspricht und daß bei dem Vergleich substituierter Verbindungen bei den Halogencarbonsäuren das α-ständige Halogen und ein β-ständiges Wasserstoffatom außer Betracht gelassen werden müssen. Darnach müßte eine Halogencarbonsäure, die in β-Stellung keinen Wasserstoff besitzt (z. B. von der Gruppierung



ein farbloses Ureid geben. Die Phenylchloressigsäure erfüllt zwar diese Voraussetzung, ist aber, wie schon erwähnt, noch hellgrün-gelb. Diese Farbigkeit führe ich auf den chromophoren Charakter der Phenylgruppe zurück. Leider standen mir Säuren von der vorbezeichneten Gruppierung nicht zur Verfügung und sind auch auf Grund der Literaturangaben äußerst schwer zugänglich. Ich versuchte statt dessen das Ureid der 2, 3-Dibrom-2, 3-Dimethylbutansäure



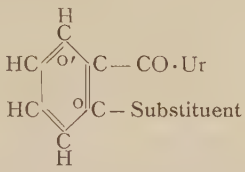
darzustellen, wobei ich erwartete, daß auch in der Reihe der α,β-Dihalogenverbindungen, die ebenfalls keinen Wasserstoff in α und β-Stellung aufwiesen, derselbe Effekt beobachtet werden müßte. Bisher ließ sich die Säure leider nicht zum Ureid umsetzen.

Die Erscheinung, daß die Ureide der α,β-Acetylencarbonsäuren keine tiefere Farbigkeit, oder wie der Vergleich des Ureides der Phenylpropiolsäure mit der Zimtsäure zeigt, sogar eine geringere Farbigkeit aufweisen, als die entsprechenden Acrylsäurederivate, wäre ebenso auf ein Fehlen von α- und β-H-Atom in der Acetylengruppe zurückzuführen.

Die geringere Farbvertiefung des Benzoesäure-ureides gegenüber dem Acrylsäureureid kann ebenfalls als α-Effekt interpretiert werden.

Dagegen läßt sich die Farbvertiefung, die die Thiophen- und Furan-α-carbonsäure-ureide (tiefgelb und orangegelb) gegenüber dem Benzoesäureureid besitzen, wohl als Folge des nicht voll ausgebildeten aromatischen Sättigungszustandes dieser beiden Ringsysteme erklären (III).

Die Anwendung der vorhergehenden Betrachtungsweise würde auch für den „o-Effekt" (V) eine Erklärungsmöglichkeit bieten, denn die o-Substitution bedingt das Fehlen eines Wasserstoffes in β-Stellung zur Ureidgruppe



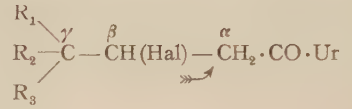
so daß in α- und β-Stellung quartäre C-Atome vorhanden wären, wobei allerdings in der anderen o-Stellung (o') noch ein Wasserstoffatom vorhanden bliebe. In der Pentachlorbenzoesäure, in der beide o-Stellungen substituiert sind, ist Wasserstoff weder in o- noch in o'-Stellung vorhanden und die durch m-, m'- und p-Substitution zu erwartende Farbigkeit wird völlig aufgehoben.

Ein Zusammenhang zwischen den hier beobachteten Erscheinungen und dem nach o- und p- oder m-dirigierenden Einfluß besteht anscheinend nicht, da sich die nach o- und p-dirigierenden Gruppen: Methyl, Methoxyl und die Halogene genau wie die nach m-dirigierende Cyangruppe verhalten.

Die in Punkt VIII erwähnte Beobachtung, daß im Gegensatz zu sonstigen Beobachtungen β-ständiges Halogen Farbigkeit, und zwar recht starke Farbvertiefung bewirkt, ist eine sehr beachtliche Ausnahme, da sie die aufgezeichneten Regelmäßigkeiten durchbricht. Sie kann durch folgende Gedankengänge erklärt werden: Die β-Brom-β-phenylpropionsäure nimmt unter den β-Halogencarbonsäuren eine Sonderstellung ein, denn sie gehört zu den Carbonsäuren, die in γ-Stellung keine CH_2-Gruppe aufweisen, etwa ebenso wie die β-Jodpropionsäure, deren Ureid mit seiner gelblich-weißen Farbe Farbigkeit schon andeutet. — Während die β-Halogenfettsäuren mit γ-ständiger CH-Gruppe, wie ihr leichter Übergang in β,γ-ungesättigte Säuren zeigt, ihren Energieausgleich vornehmlich nach der γ-Stellung finden

(Formel 1), ist bei der β-Brom-β-phenylpropionsäure und der β-Jodpropionsäure dieser Ausgleich auf Grund ihrer Konstitution einzig rückläufig nach α-Stellung möglich (Formel 2). Bekannt ist, daß beide Säuren sehr leicht Halogenwasserstoff abspalten und in die ungesättigten Säuren, Zimtsäure bzw. Acrylsäure übergehen. In den basischen Ureiden mag diese Lockerung von H und Halogen noch durch den innerpolaren Gegensatz mit den basischen Gruppen des Harnstoffs erhöht sein. Diese und derartige β-Halogencarbonsäuren enthalten also ebenso wie die α-Halogencarbonsäuren ein in β, α-Stellung aufgelockertes Halogen-Wasserstoff-System. Da nun aber dieses offenkundig in den basischen Ureiden farbvertiefend wirkt, ist somit Farbigkeit auch bei dieser Gruppe der β-Halogencarbonsäuren möglich.

1. $\overset{\gamma}{CH_2}\cdot\overset{\beta}{CH}(Hal)\cdot\overset{\alpha}{CH_2}\cdot CO\cdot Ur$

2. 

VI. Doppelfarbigkeit einiger Ureide.

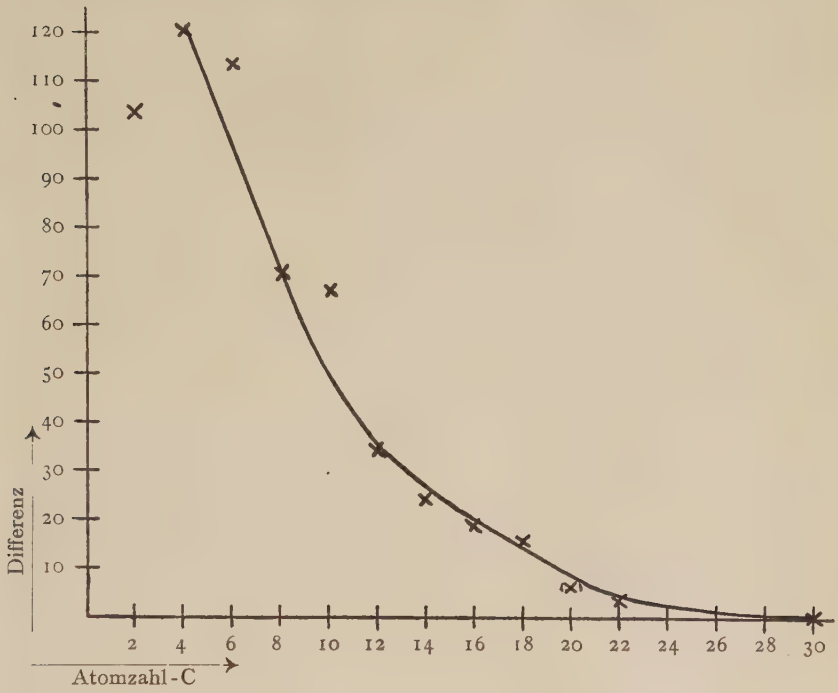
Punkt IX, das Auftreten verschiedener Farbigkeit oder auch, soweit sich das beurteilen läßt, das Auftreten zweier verschiedener Krystallformen wurde, wie die nachfolgende Tafel 7 zeigt, bei

Tafel 7. Doppelfarbigkeit.

	Ureide der Säuren	Farben
1	Sorbinsäure-ureid	orange und gelb
2	Zimtsäure-ureid	orangerot und gelb
3	Piperinsäure-ureid	rot und orangegelb
4	β-Brom-β-phenylpropionsäure-ureid	gelb und rot
5	2′, 4′-Dimethoxybenzophenon-carbonsäure-2-ureid	kräftig gelb und blaßgelb
6	α-Phenylzimtsäure-ureid	hellgelb und sehr blaßgelb
7	Thiophen-α-carbonsäure-ureid . . .	hellorange und hellgelb
8	o-Chlorbenzoesäure-ureid	farblos und sehr blaßgelb
9	o-Brombenzoesäure-ureid	farblos und sehr blaßgelb
10	m-Brombenzoesäure-ureid	kräftigeres und schwächeres gelb
11	Pentachlorbenzoesäure-ureid	farblos und blaßgelb
12	Pentachlorzimtsäure-ureid	orangegelb und orangerot

Tafel 8.

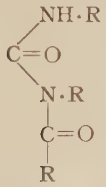
Schmelzpunkte der „Äthylreihe“ der normalen Fettsäuren.



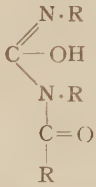
Schmelzpunktreihe. Diäthylimid.

C-Zahl	Säure	deren Schmelzpunkte	Schmelzpunkt der Ureide	Differenz
2	Essigsäure	+ 16,6	120	103,4
4	Buttersäure	— 8,0	113	121,0
6	Capronsäure	— 2,0	112	114,0
8	Caprylsäure	+ 16,0	87	71,0
10	Caprinsäure	31	98,5	67,5
12	Laurinsäure	44	78,5	34,5
14	Myritinsäure	54	78,5	24,5
16	Palmitinsäure	62	81,0	19,0
18	Stearinsäure	69	85,0	16,0
(20	Arachinsäure	75	81,5	6,5)
22	Behensäure	84	88,0	4,0
31	Melissinsäure	91	91,0	0

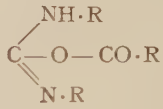
verschiedenen Ureiden beobachtet. In wenigen Fällen gelang es, die Darstellung beider Formen nachträglich zu reproduzieren. Bei der Umkrystallisation erwies sich meist nur eine Form als beständig. Das Auftreten zweier Farben wurde, wie die Tafel zeigt, mit Ausnahme der Sorbinsäure, nur bei Säuren, die einen aromatischen Ring besitzen, beobachtet. — Da die Bedingungen, unter denen die einzelnen Formen entstehen, noch nicht geklärt werden konnten, so sei bloß eine Zusammenstellung gegeben und auf die Möglichkeit hingewiesen, daß es sich um tautomere Formen handeln kann, da Monoacylharnstoffe in folgenden drei Formen auftreten können:



1. N-Acyl-n-Harnstoff.



2. N-Acyl-Isoharnstoff.



3. O-Acyl-Isoharnstoff.

Von diesen drei Formen kommt wohl der durch einfache H-Wanderung bedingte Übergang von 1 ⟷ 2 als Ketimin-desmotrophie vorerst in Betracht.

Experimenteller Teil.

1. Allgemeines.

Die Ausführung der Reaktion erfolgt zumeist durch Lösen äquimolekularer Mengen Säure und basischem Imid in peroxydfreiem Äther bei Raumtemperatur. Häufig wird auch ein geringer Imidüberschuß (ca. 5%) angewandt. Nach längerem oder kürzerem Stehen bei Raumtemperatur scheidet sich das Ureid meist gut krystallisiert und analysenreif ab. In den Fällen, wo die Säure nicht in Äther löslich ist, wird Aceton oder sehr selten Dioxan als Lösungsmittel angewandt. In einem Fall wurde auch Schwefelkohlenstoff verwandt. Schwefelkohlenstoff gibt mit basischem Imid sofort eine intensiv gelb gefärbte Lösung, die aber auf die Farbe des Ureids ohne Einfluß ist. Aliphatische Säuren mit mehr als sechs C-Atomen und aromatische Säuren werden häufig zwecks vollständiger Umsetzung mit Äther unter Rückfluß gekocht. Auch Säuren, die in Äther sehr schlecht löslich sind, werden häufig mit Äther einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Umsatz zu Ureid vollzieht sich meist sehr glatt. Die Halogenfettsäuren wurden fast ausschließlich mit Äther bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Lösungen sind meist sehr schwachfarbig. Die Ausbeuten liegen um 90% herum. Die für einen Ansatz von ca. 1 g Säure + basischem Imid angewandte Lösungsmittelmenge betrug durchschnittlich 20 ccm. Sofern die Mutterlaugen aufgearbeitet wurden, wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgedunstet und der Rückstand umkrystallisiert. Die Umkrystallisation des Rohproduktes wurde häufig aus Aceton, Methanol, Benzol oder Essigester vorgenommen. Bei der Umkrystallisation der Halogenfettsäureureide wurde meist nur sehr kurze Zeit erwärmt, da beobachtet wurde, daß bei längerem Kochen der Schmelzpunkt des Ureides in einigen Fällen sank. Die Löslichkeit bei den Ureiden des Di-4-diäthylaminophenylharnstoffes ist bedeutend größer als bei den entsprechenden „Dimethyl"-Ureiden.

Die Erkennung selbst schwacher Farbigkeit, wie sie z. B. in der Bezeichnung „gelbstichig-weiß" zum Ausdruck kommt, wird

bei den Ureiden dadurch sehr erleichtert, daß die Mehrzahl der Ureide nicht allein vorzügliches Krystallisationsvermögen besitzt, sondern auch in kompakten und damit schichtdicken Krystallen auftritt.

Bei der Feststellung des Schmelzpunktes ist zu beachten, daß die Mono-acylharnstoffe leicht in Isocyanat und Säurearylid gespalten werden und daß diese Spaltung häufig in der Nähe des Schmelzpunktes auftritt. Da die Säurearylide im allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt als die dazugehörigen Ureide haben und das Isocyanat teils bei der Schmelztemperatur flüchtig ist, teils offenkundig ein sehr schlechtes Lösungsmittel für Säurearylide ist, so verfestigt sich öfters die geschmolzene Substanz wieder und schmilzt bei einer höheren Temperatur erneut oder die Spaltung des Ureids vollzieht sich beim langsamen Anheizen ohne Schmelzvorgang, dann wird annähernd der Schmelzpunkt des Arylides erreicht. Bringt man in derartigen Fällen die Substanz in einen auf die Spaltungstemperatur erhitzten Apparat, so ist ein wesentlich tieferer Zersetzungspunkt zu beobachten (z. B. Benzoesäureureid, Isophthalsäureureid). Aus demselben Grunde haben viele dieser Ureide keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern beginnen bereits einige Grad unterhalb des Schmelzpunktes zu sintern. Auch der Übergang in zwei farbverschiedene Formen desselben Ureids kann sich erst oberhalb des Schmelzpunktes der einen Form in eine höher schmelzende andere Form abspielen.

Im allgemeinen liegt der Schmelzpunkt der Ureide des Di-4-dimethylaminophenylharnstoffs zwischen 140 und 160° C, der Schmelzpunkt der entsprechenden „Diäthyl"-Derivate 20 und mehr Grad tiefer. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Beobachtung gemacht wurde, daß bei den substituierten Benzoesäureureiden jeweils die m-Verbindung den tiefsten Schmelzpunkt unter den drei Isomeren hat.

2. N-Acyl-N,N'-bis-4-dimethylaminophenylharnstoffe.

$C_{19}H_{21}O_2N_4Cl_3$ (443,5), **Trichloressigsäure-ureid** (3 *).

600 mg Säure und 1,1 g basisches Imid wurden in 40 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. In wenigen Minuten wurde

*) Die in Klammern gesetzten Zahlen verweisen auf die Formeln der betreffenden Verbindung in den Tafeln.

von den inzwischen abgeschiedenen gelben Krystallen abgegossen. Nach dem Auswaschen mit Äther erwiesen sich diese Krystalle unter dem Mikroskop als einheitlich. Schmelzpunkt 122°.

6,581 mg Substanz: 6,330 mg AgCl.

Ber.: Cl 23,98.
Gef.: Cl 23,79.

Aus der abgegossenen Lösung schieden sich neben wenigen gelben fast nur noch kleine farblose warzenförmige Krystalle aus, deren Gemisch aus Methanol umkrystallisiert lange, farblose Nadeln des Bis - [4 - dimethylaminophenyl] - harnstoffs vom Schmelzpunkt 265° gab.

5,332 mg Substanz: 0,8722 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{17}H_{22}ON_4$. Ber.: N 18,79.
Gef.: N 19,03.

Das gelbe Ureid wurde beim Behandeln mit kaltem Aceton oder siedendem Methanol sehr schnell farblos und unter Bildung des basischen Harnstoffs zersetzt. Ebenso verhielten sich die Ureide der Dichloressigsäure und der Tribromessigsäure.

$C_{19}H_{21}O_2N_4Br_3$ (576,9), **Tribromessigsäure-ureid** (3).

Die Umsetzung der Säure mit basischem Imid in Äther bei Raumtemperatur ergab gelbe, längliche, strahlig angeordnete Balken vom Zersetzungspunkt 122°. Die Verbindung ließ sich ebensowenig wie das entsprechende Ureid der Trichloressigsäure aus Methanol oder Aceton umkrystallisieren. Es wurde ausschließlich der 4-Dimethylaminophenyl-harnstoff erhalten. Der etwa 2—3% geringere Bromgehalt des Ureides zeigte an, daß bereits das Rohprodukt einen nicht abtrennbaren Anteil an Harnstoff enthielt.

$C_{19}H_{22}O_2N_4Cl_2$ (409,1), **Dichloressigsäure-ureid** (3).

Aus einer Lösung von 420 mg Säure und 950 mg basischem Imid in 25 ccm Äther schieden sich nach 1—2 Minuten kleine hellgelbe Krystalle aus, dann im Verein mit ihnen farblose kleine Krystalle und später nur noch letztere. Beim Behandeln mit kaltem Aceton oder siedendem Methanol verblaßten langsam die gelben Krystalle und gingen in die weiße Substanz über. Eine Umkrystallisation war nicht möglich, deshalb wurde die gelbe

Substanz ausgelesen, ohne daß, wie die Analyse zeigt, eine vollständige Trennung möglich war. Schmelzpunkt dieses Produktes 145—146°.

Ber.: Cl 17,33.
Gef.: Cl 15,15.

Vgl. auch Trichloressigsäure.

$C_{19}H_{23}O_2N_4Cl$ (374,6), **Monochloressigsäure-ureid** (3).

270 mg Säure, gelöst in 3 ccm Äther, und 800 mg basisches Imid, gelöst in 15 ccm Äther, wurden vermischt. Bereits nach etwa 15 Sekunden begannen sich farblose verfilzte Nadeln zu bilden, deren Abscheidung nach 3—4 Minuten beendet zu sein schien. Aus Äther umkrystallisiert, wurden lange, farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 154° erhalten.

0,1514 g Substanz: 0,0551 g AgCl.

Ber.: Cl 9,46.
Gef.: Cl 9,00.

$C_{19}H_{23}O_2N_4Br$ (419,1), **Monobromessigsäure-ureid** (3).

Die Umsetzung der Komponenten in Äther war innerhalb einer Stunde beendet. Die erhaltenen langen verfilzten Nadeln von gelbstichig-weißer Farbe wurden aus Aceton umkrystallisiert. Die Substanz begann bei 153—155° zu sintern und zersetzte sich unter heftigster Gasentwicklung zwischen 165—170°.

0,1455 g Substanz: 0,0638 g AgBr.

Ber.: Br 19,07.
Gef.: Br 18,66.

$C_{19}H_{23}O_2N_4J$ (466,1), **Monojodessigsäure-ureid** (3).

Die Umsetzung der Komponenten in Äther war nach etwa ½ Stunde beendet. Aus Aceton umkrystallisiert wurden grüngelbe, verfilzte Nadeln erhalten, die bei 153° eine trübe Schmelze gaben und sich bei 165° zersetzten. Die Lösung in Aceton zeigte eine schwache grüne Fluoreszenz.

0,1158 g Substanz: 0,0576 g AgJ.

Ber.: J 27,23.
Gef.: J 26,89.

$C_{20}H_{22}O_2N_4$ (350,2), **Acetylencarbonsäure-ureid** (1).
(Propiolsäure).

300 mg Säure und 1,2 g basisches Imid wurden in 40 ccm Äther gelöst. Die Lösung färbte sich sofort gelb. Nach etwa 15 Minuten begann sich das Ureid in intensiv eigelben, feinen, spitzen, zu Büschel angeordneten Rhomboedern und in derben, wetzsteinförmigen Krystallen auszuscheiden. Nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig Aceton wurde ein einheitliches Produkt in Gestalt derber, würfelförmiger, tiefgelber Krystalle vom Schmelzpunkt 132°, nach Sintern von 129° an, erhalten.

4,087 mg Substanz: 0,6199 ccm N (28°, 725 mm).

Ber.: N 16,00.
Gef.: N 16,41.

$C_{20}H_{23}O_2N_5$ (365,2), **Cyanessigsäure-ureid.**

Nach dem Zusammengießen von 0,3 g Säure und 1,0 g basischem Imid, gelöst in je 20 ccm Äther, begann sofort eine Ausfällung von Krystallen, die nach etwa 2 Minuten beendet erschien. Das rein weiße Krystallpulver lieferte aus viel Aceton lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 262°, nach Sintern ab 255°.

3,095 mg Substanz: 0,5463 ccm N (21°, 718 mm).

Ber.: N 19,18.
Gef.: N 19,36.

$C_{20}H_{24}O_2N_4$ (352,2), **Acrylsäure-ureid** (1).

Je 0,01 Mol Säure und basisches Imid wurden in 20 ccm Äther gelöst und bei Raumtemperatur stehengelassen. Bereits nach kurzer Zeit schieden sich derbe, stark lichtbrechende Krystalle aus. Nach Stehenlassen über Nacht wurden sie abgesaugt und aus sehr wenig Aceton umkrystallisiert. Es wurden große, kompakte, kräftig gelbe Würfel erhalten. Sintern ab 141°. Schmelzpunkt 144,5°.

4,705 mg Substanz: 11,760 mg CO_2, 2,915 mg H_2O.

Ber.: C 68,14; H 6,87.
Gef.: C 68,17; H 6,93.

$C_{20}H_{26}O_3N_4$ (370,2), **Methoxyessigsäure.**

200 mg Säure und 800 mg basisches Imid wurden in 25 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Nach ca. 10 Minuten schieden sich aus der farblosen Lösung lange, stark lichtbrechende, farblose Balken, die häufig gekreuzt waren, ab. Nach Umkrystallisation aus Äther betrug der Schmelzpunkt 146°.

6,447 mg Substanz: 0,8477 ccm N (22°, 758 mm).

Ber.: N 15,14.
Gef.: N 15,18.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Cl$ (388,7), **α-Chlorpropionsäure-ureid** (3).

Aus einer ätherischen Lösung von 0,3 g Säure und 0,82 g basischem Imid begannen sich bereits nach etwa 10 Minuten hellgelbe Krystalle auszuscheiden. Nach ungefähr 3 Stunden war die Ureidbildung beendet. Schmelzpunkt 140°, nach Sintern von 138° an.

0,2124 g Substanz: 0,0742 g AgCl.

Ber.: Cl 9,12.
Gef.: Cl 8,64.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Cl$ (388,7), **β-Chlorpropionsäure-ureid** (3).

Durch Umsetzung der Komponenten in Äther wurden farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 158° erhalten. Umkrystallisation aus Aceton änderte den Schmelzpunkt nicht.

0,2517 g Substanz: 0,0890 g AgCl.

Ber.: Cl 9,12.
Gef.: Cl 8,74.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Br$ (433,1), **α-Brompropionsäure-ureid** (3).

Aus einer Lösung von 400 mg Säure und 800 mg basischem Imid in 18 ccm Äther schieden sich innerhalb einer Stunde tiefgelbe Tafeln von mehreren Millimetern Kantenlänge aus, die nach der Umkrystallisation aus wenig Aceton bei 141° schmolzen.

0,2049 g Substanz: 0,0881 g AgBr.

Ber.: Br 18,45.
Gef.: Br 18,30.

$C_{20}H_{25}O_2N_4Br$ (433,1), **β-Brompropionsäure-ureid** (3).

Darstellung wie vorstehend. Aus Aceton umkrystallisiert, wurden kleine, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 155° erhalten, die sich bei 156° lebhaft zersetzten.

0,2681 g Substanz: 0,1136 g AgBr.

Ber.: Br 18,45.
Gef.: Br 18,03.

$C_{20}H_{25}O_2N_4J$ (480,1), **α-Jodpropionsäure-ureid** (3).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schied sich in kurzer Zeit das Ureid in Form gelber, kleiner Nadeln aus, die aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 143° schmolzen.

0,1324 g Substanz: 0,0656 g AgJ.

Ber.: J 26,44.
Gef.: J 26,78.

$C_{20}H_{25}O_2N_4J$ (480,1), **β-Jodpropionsäure-ureid** (3).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schieden sich gelbstichig-weiße, zu Büscheln vereinigte Krystalle vom Schmelzpunkt 141° aus, die sich wenige Grad über dem Schmelzpunkt zersetzten. Die Substanz ließ sich nicht unverändert umkrystallisieren. Es wurden je nach dem Lösungsmittel und der Erhitzungsdauer verschiedene höher liegende Schmelzpunkte erhalten.

5,808 mg Substanz: 0,6438 ccm N (19°, 760 mm).

Ber.: N 11,67.
Gef.: N 12,96.

$C_{21}H_{24}O_4N_4$ (396,2), **Fumarsäure-mono-ureid** (1).

300 mg Säure wurden durch Erwärmen in 8 ccm Dioxan gelöst und abgekühlt. Ehe sich die Säure wieder ausschied, wurden 750 mg basisches Imid (Molekulargewichts-Verhältnis 1 : 1) zugegeben. Nach wenigen Sekunden begann sich das Ureid auszuscheiden, nach einigen Minuten war die Umsetzung beendet. Die kleinen roten Stäbchen wurden abgesaugt und gründlich mit

Äther gewaschen. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich, in hochsiedenden Lösungsmitteln ist Zersetzung zu beobachten. Nur in Chloroform ist die Substanz leicht löslich, kann aber nicht daraus umkrystallisiert werden. Sie sintert ab 166° und schmilzt bei 168° zu einer dunkelroten, nie völlig klar werdenden Flüssigkeit (beginnender Übergang in Arylid).

3,970 mg Substanz: 9,235 mg CO_2, 2,190 mg H_2O.

Ber.: C 63,60; H 6,11.
Gef.: C 63,44; H 6,17.

Durch kurzes (45—60 Sekunden) Sieden in wenig sekundärem Octylalkohol wandelte sich die Verbindung in feine gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt gegen 300° um.

Auch bei einem Molekulargewichts-Verhältnis von 2 Imid auf 1 Säure und langer Einwirkungsdauer wurde nur das Monoureid der Fumarsäure erhalten.

$C_{21}H_{26}O_2N_4$ (366.2). **α-Crotonsäure-ureid** (1).

Aus einer Lösung von 0,4 g Säure und 1,4 g basischem Imid in 30 ccm Äther begannen sich nach 1 Stunde derbe, gelbe, lichtbrechende Krystalle auszuscheiden, die nach dem Stehenlassen über Nacht abgesaugt und aus Aceton umkrystallisiert wurden, aus dem sie in großen, gelben, durchsichtigen Rhomboedern erhalten wurden. Schmelzpunkt 150° (korrigiert).

4,310 mg Substanz: 10,810 mg CO_2, 2,730 mg H_2O.

Ber.: C 68,81; H 7,16.
Gef.: C 68,40; H 7,08.

$C_{21}H_{26}O_2N_4$ (366.2). **Methacrylsäure-ureid** (2).

Das Ureid wurde, wie bei der Crotonsäure beschrieben, erhalten. Es bildete derbe, weiße Krystalle, die aus wenig Aceton umkrystallisiert wurden. Sintern ab 140°, Schmelzpunkt 143,5°.

3,970 mg Substanz: 0,5880 ccm N (28°, 718 mm).
82,2 mg Substanz in 13,08 g Benzol: 0,095°.

Ber.: N 15,30; Molekulargewicht 366.
Gef.: N 15,87; Molekulargewicht 346.

$C_{21}H_{25}O_2N_4Cl$ (400,6), **α-Chlorcrotonsäure-ureid** (3).

Aus einer Lösung von 360 mg Säure und 900 mg basischem Imid in 30 ccm Äther schieden sich innerhalb einiger Stunden kräftige, gelbe, stark lichtbrechende Rhomben aus, die aus Aceton umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 136—136,5°.

5,523 mg Substanz: 0,6713 ccm N (20°, 763 mm).

Ber.: N 13,99.
Gef.: N 14,22.

$C_{21}H_{27}O_2N_4Cl$ (402,6), **α-Chlor-n-buttersäure-ureid** (3).

Die Umsetzung der Säure mit basischem Imid verlief wie bei der Chlorpropionsäure beschrieben. Aus Methanol umkrystallisiert wurden hellgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 146° erhalten.

5,541 mg Substanz: 0,6889 ccm N (20°, 763 mm).

Ber.: N 13,92.
Gef.: N 14,54.

$C_{21}H_{27}O_2N_4Cl$ (402,6), **β-Chlor-n-buttersäure-ureid** (3).

Aus einer ätherischen Lösung der Ausgangsmaterialien schieden sich innerhalb weniger Minuten lange, dünne, farblose Krystalle aus, die, aus Methanol umkrystallisiert, in feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 151° übergingen.

0,1672 g Substanz: 0,0590 g AgCl.

Ber.: Cl 8,81.
Gef.: Cl 8,93.

$C_{21}H_{27}O_2N_4Br$ (447,1), **α-Brom-n-buttersäure-ureid** (3).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schieden sich nach ca. 10 Minuten die ersten gelben Krystalle ab. Die Umsetzung war nach ungefähr 2 Stunden beendet. Schmelzpunkt 144°. Durch Umkrystallisation aus wenig Aceton wurden große, verwachsene, kräftig gelbe Blättchen erhalten, die aber bereits bei 142° schmolzen.

0,1043 g Substanz: 0,0431 g AgBr.

Ber.: Br 17,87.
Gef.: Br 17,59.

$C_{21}H_{27}O_2N_4Br$ (447,1), **β-Brom-n-buttersäure-ureid** (3).

Darstellung wie vorstehend. Lange, farblose, büschelförmig angeordnete Nadeln, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 143° schmolzen.

6,293 mg Substanz: 0,6997 ccm N (20°, 763 mm).

Ber.: N 12,53.
Gef.: N 13,00.

$C_{22}H_{24}O_3N_4$ (392,2), **Furan-α-carbonsäure-ureid** (5).

Das Ureid schied sich aus einer ätherischen Lösung der Komponenten in kurzer Zeit in prächtigen, sattgelben, lichtbrechenden Krystallen aus, die, aus Aceton umkrystallisiert, lange sternförmig angeordnete gelbe Balken gaben. Schmelzpunkt 141°, nach Sintern ab 136°.

4,310 mg Substanz: 0,5782 ccm N (29°, 724 mm).

Ber.: N 14,28.
Gef.: N 14,44.

$C_{22}H_{28}O_2N_4$ (380,2), **Allylessigsäure-ureid** (1).

Aus einer Lösung von 0,5 g Säure und 1,4 g basischem Imid in 25 ccm Äther wurde das Ureid in Form feiner, schmaler farbloser Nadeln erhalten, die nach zweimaliger Umkrystallisation aus Methanol von 148—149° (korrigiert) schmolzen.

3,290 mg Substanz: 10,020 mg CO_2, 2,605 mg H_2O.

Ber.: C 69,43; H 7,42.
Gef.: C 69,71; H 7,43.

$C_{22}H_{28}O_2N_4$ (380,2), **Tiglinsäure-ureid** (2).

Aus 250 mg Säure und 700 mg basischem Imid, gelöst in 15 ccm Äther, wurden nach dem Stehenlassen über Nacht derbe Krystalle erhalten, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, kleine, farblose, stark lichtbrechende Rhomboeder vom Schmelzpunkt 137°, nach Sintern ab 135° bildeten.

4,095 mg Substanz: 10,390 mg CO_2, 2,690 mg H_2O.

Ber.: C 69,43; H 7,42.
Gef.: C 69,20; H 7,34.

$C_{22}H_{24}O_2N_4S$ (408,3), **Thiophen-α-carbonsäure-ureid.**

Aus der Ätherlösung der Komponenten wurde das Ureid in Form kleiner, scharfkantiger, lichtbrechender, gelb-orangefarbiger Krystalle erhalten, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, längliche, lichtbrechende Rhomboeder derselben Farbe vom Schmelzpunkt 136,5—137° gaben.

0,111 g Substanz: 0,6260 g $BaSO_4$.

Ber.: S 7,85.
Gef.: S 7,74.

Das Ureid wurde in wasserfreiem Benzol gelöst und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abgedunstet. Das sich abscheidende Ureid zeigte Doppelfarbigkeit, ein Teil hatte die Farbe des Ausgangsmaterials (gelb-orange), ein anderer Teil hingegen war hellgelb. Die hellgelbe Form ging noch während des Abdunstens des Lösungsmittels größtenteils in die gelb-orange Form über.

$C_{22}H_{28}O_2N_4Br_2$ (540,1), **α-Methyl-α,β-dibrombuttersäure-ureid**[23] (Tiglinsäuredibromid) (3).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schieden sich gelbe, kompakte Krystalle aus, die in Aceton, Methanol und Essigester leicht löslich, aus wenig des letzteren umkrystallisiert stark lichtbrechende, kräftig gelbe Tafeln bildeten. Nach Sintern von 117° ab zersetzte sich die Substanz bei 138°.

0,1800 g Substanz: 0,1255 g AgBr.

Ber.: Br 29,59.
Gef.: Br 29,67.

$C_{22}H_{29}O_2N_4Br$ (461,1), **α-Brom-isovaleriansäure-ureid** (3).

Der den vorgenannten Säuren entsprechende Ansatz ergab feine, hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 151°. Aus wenig Aceton wurde dieselbe Form, aber vom Schmelzpunkt 148,5° erhalten.

0,1757 g Substanz: 0,700 g AgBr.

Ber.: Br 17,33.
Gef.: Br 16,95.

---

[23] *J. Wislicenus*, A. **272**, 17 [1892].

$C_{23}H_{25}O_2N_5$ (403,2), **Pyridin-α-carbonsäure-ureid** (4).

120 mg Säure und 300 mg basisches Imid wurden in 15 ccm Aceton 2 Stunden gekocht, die bläulich gefärbte Lösung von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und in Eis gekühlt. Hierbei schied sich das Ureid in langen, farblosen Nadeln ab, die nach dem Sintern ab 150° bei 154° schmolzen.

5,632 mg Substanz: 0,8555 ccm N (24°, 755 mm).

Ber.: N 17,37.
Gef.: N 17,34.

$C_{23}H_{25}O_2N_5$ (403,2). **Nicotinsäure-ureid** (4).
Pyridin-β-carbonsäure.

250 mg Säure und 600 mg basisches Imid wurden in 20 ccm Aceton 1½ Stunden gekocht und dann über Nacht stehengelassen. Es hatten sich feine, glänzende, blaßgelbe Nadelbüschel ausgeschieden, die aus Methanol und Aceton umkrystallisiert wurden. Aus Methanol kamen wieder blaßgelbe Nädelchen, aus Aceton kompakte blaßgelbe Würfel, die ungefähr den Farbton und die Farbintensität des Benzoesäureureids aufwiesen. Die Substanz sinterte ab 128° und war erst bei 150° klar geschmolzen.

5,998 mg Substanz: 0,9045 ccm N (23°, 760 mm).

Ber.: N 17,37.
Gef.: N 17,39.

$C_{23}H_{25}O_2N_5$ (403,2), **Pyridin-γ-carbonsäure-ureid** (4).

250 mg Säure und 600 mg basisches Imid wurden durch 20 Minuten langes Sieden in 50 ccm Aceton gelöst, die Lösung heiß filtriert und über Nacht stehengelassen. Durch Umkrystallisation der ausgeschiedenen Krystalle aus wenig Aceton wurden stark lichtbrechende, gelbe, regelmäßige Blöcke vom Schmelzpunkt 195°, nach Sintern ab 145° erhalten.

6,251 mg Substanz: 0,930 ccm N (20°, 763 mm).

Ber.: N 17,37.
Gef.: N 17,40.

$C_{23}H_{28}O_2N_4$ (392,2), **Sorbinsäure-ureid** (1).

0,3 g Säure und 0,7 g basisches Imid wurden in 15 ccm Äther gelöst. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich derbe, zu

Rosetten vereinigte orangefarbene längliche Balken und in geringerer Menge gelbe, kurze Krystalle ausgeschieden. Aus der Mutterlauge schied sich beim langsamen Eindunsten nur noch die gelbe Form in Gestalt derber, stark lichtbrechender Rhomboeder aus. Durch Umkrystallisation aus wenig Aceton wurden aus der orangefarbenen und der gelben Form stets große, gelbe Quader erhalten. Die orangefarbene Form konnte reproduzierbar nur bei der unmittelbaren Herstellung aus Ätherlösungen erhalten werden, und zwar nur aus möglichst konzentrierten Lösungen, bei denen rasche Ausscheidung erfolgte. Aus verdünnten Lösungen wurde nur die gelbe Form gewonnen. Aus Aceton wurde bisher nur einmal die orangefarbene Form erhalten. Durch Umkrystallisation auch aus konzentrierten Lösungen wurde aus der orangefarbenen immer nur die gelbe Form gewonnen, auch bei Gegenwart von zugesetzter orangefarbener Form. Beim Erhitzen wandelt sich etwa ab 100° die orangefarbene Form in die gelbe um, wobei die Krystalle opak werden und den Schmelzpunkt der gelben Formen haben. Die gelbe Form sintert ab 145° und schmilzt bei 147°.

4,625 mg Substanz: 11,955 mg CO_2, 2,905 mg H_2O.

Ber.: C 70,36; H 7,19.
Gef.: C 70,50; H 7,02.

$C_{23}H_{30}O_2N_4$ (394,3), **Hexen-(2)-säure-(1)-ureid**[24] (1).

Aus einer Lösung von 0,5 g Säure und 1,3 g basischem Imid in 17 ccm Äther schieden sich während etwa dreistündigen Siedens kurze, breite, stark lichtbrechende Krystalle von gelber Farbe aus. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Aceton sinterte die Substanz bei 137° und schmolz bei 139°.

4,120 mg Substanz: 10,495 mg CO_2, 2,800 mg H_2O.

Ber.: C 70,00; H 7,67.
Gef.: C 69,47; H 7,60.

$C_{23}H_{30}O_2N_4$ (394,3), **Hexen-(3)-säure-(1)-ureid** (1).

Aus einer Lösung von 0,5 g Säure und 1,3 g basischem Imid in 25 ccm Äther schied sich nach mehrstündigem Stehenlassen ein feinkrystallines Pulver aus, das, aus Methanol umkrystallisiert,

[24] Dargestellt nach *H. Walbaum* und *A. Rosenthal*, Ber. Schimmel **1929**, 203 in der Ausführung von *B. Zaar*, Ber. Schimmel **1929**, 306.

kleine farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 146° (korrigiert), nach Sintern ab 144° gab. Einige Grad über der Schmelztemperatur zersetzte sich die Schmelze.

5,789 mg Substanz: 0,7054 ccm N (22°, 759 mm).

Ber.: N 14,22.
Gef.: N 14,08.

$C_{28}H_{30}O_2N_4$ (394,3), **Trimethylacrylsäure-ureid**[25] (2).

20 mg Säure und 60 mg basisches Imid wurden in 5 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Über Nacht hatten sich stark verästelte, farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 148° abgeschieden.

5,664 mg Substanz: 0,6899 ccm N (17°, 750 mm).

Ber.: N 14,22.
Gef.: N 14,15.

$C_{23}H_{31}O_2N_4Br$ (475,2), **α-Brom-n-capronsäure-ureid** (3).

Der den vorstehenden Säuren entsprechende Ansatz ergab strahlenförmig angeordnete gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 134,5°, der sich durch Umkrystallisation aus wenig Methanol auf 137° erhöhte.

5,420 mg Substanz: 0,5694 ccm N (19°, 758 mm).

Ber.: N 11,80.
Gef.: N 12,25.

$C_{23}H_{31}O_2N_4Br$ (475,2), **α-Brom-α,β-dimethylbuttersäureureid**[26] (3).

Die durch Hydrolyse des Bromierungsproduktes der α,β-Dimethylbuttersäure nach *W. H. Perkin jun.* als farbloses, schweres Öl erhaltene Säure wurde in Äther mit dem basischen Imid umgesetzt. Es schieden sich im Laufe einiger Tage hellgelbe, verwachsene Krystallblöcke vom Schmelzpunkt 124° aus.

6,214 mg Substanz: 0,6057 ccm N (18°, 762 mm).

Ber.: N 11,80.
Gef.: N 11,63.

[25] Darstellung der Säure nach *W. H. Perkin jun.*, Journ. chem. Soc. London **69**, 1475 [1896].

[26] Literatur wie vorstehend.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (402,2), **Benzoesäure-ureid** (4).

Das Ureid der Benzoesäure ist nach der Umkrystallisation aus Alkohol + Wasser als farblos beschrieben[27]. Die Neuherstellung aus Äther, Benzol oder Aceton ergab nun in jedem Fall kompakte kleine spröde Krystalle von blaßgelber Farbe; allerdings ist die Farbigkeit nur bei größerer Schichtdicke sofort zu erkennen. Auch das aus 70prozentigem Alkohol umkrystallisierte Präparat behält die äußerst schwache gelbe Farbe bei. Ein farblos erscheinendes Produkt wurde durch Lösen des Ureids in verdünnter Salzsäure und Eingießen in überschüssige Bicarbonat- oder Carbonatlösung erhalten. Hierbei trat zuerst eine gelbliche Fällung auf, die rasch völlig weiß wurde. Ich fand ferner, daß der Schmelzpunkt stark von der Erhitzungsdauer abhängt, so daß Schmelzpunkte zwischen 198 und 218° gefunden wurden; wurde die Substanz in einen auf 160° vorerhitzten Schmelzpunkts-Apparat eingebracht, so schmolz sie sofort.

$C_{24}H_{26}O_3N_4$ (418,2), **Furfuracrylsäure-ureid** (1).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten wurden große, braun-orangefarbige Krystalle vom Schmelzpunkt 153—154° (korrigiert) erhalten.

0,1347 g Substanz: 15,70 ccm N (25°, 761 mm).

Ber.: N 13,40.
Gef.: N 13,36.

$C_{24}H_{27}O_2N_5$ (417,2), **2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-ureid** (4).

280 mg Säure[28] und 650 mg basisches Imid wurden in 100 ccm siedendem Äther gelöst und filtriert. Nach 48 Stunden hatten sich schwach gelbstichig-weiße, baumartig verästelte Nadeln abgeschieden, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 140° schmolzen.

5,469 mg Substanz: 0,8065 ccm N (22°, 764 mm).

Ber.: N 16,79.
Gef.: N 17,15.

[27] B. **71**, 1520 [1938].
[28] *B. Baumgarten* und *A. Dornow*, B. **72**, 563 [1939].

$C_{24}H_{28}O_2N_4$ (404.2), **$\Delta^{1,4}$-Dihydrobenzoesäure-ureid** [29] (2).

36 mg Säure und 90 mg basisches Imid, gelöst in 3 ccm Äther, gaben beim Stehenlassen über Nacht Krystalle von gelbstichig-weißer Farbe, die, aus Methanol umkrystallisiert, etwas gelbstichig-weiße, spitze kurze Krystalle vom Schmelzpunkt 148 bis 149° (Zersetzung) gaben.

2,870 mg Substanz: 0,3724 ccm N (28°, 721 mm).

Ber.: N 13,86.
Gef.: N 13,96.

$C_{24}H_{21}O_2N_4Cl_5$ (574.5), **Pentachlorbenzoesäure-ureid** [30] (4).

100 mg Säure und 100 mg basisches Imid wurden in 4 ccm Äther gelöst. Nach kurzer Zeit schieden sich kleine, farblose, warzenförmig angeordnete Krystalle aus. Daneben schieden sich einige wenige blaßgelbe Krystalle ab, deren Farbe aber vielleicht auf geringe Verunreinigungen der Säure zurückzuführen ist. Zersetzungspunkt 160°.

6,104 mg Substanz: 0,5190 ccm N (22°, 758 mm).

Ber.: N 9,75.
Gef.: N 9,81.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Cl$ (436.7), **o-Chlorbenzoesäure-ureid** (4).

400 mg o-Chlorbenzoesäure und 750 mg basisches Imid wurden in 20 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Nach 15 Minuten schieden sich die ersten Krystalle ab.

Der größte Teil des Ureids schied sich in Form farbloser verästelter Nadeln ab, ein kleiner Teil mit blaßgelber Farbe. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol oder Aceton wurden ausschließlich farblose feine Nadeln vom Schmelzpunkt 149°, nach Sintern ab 148° erhalten.

0,1026 g Substanz: 0,0332 g AgCl.

Ber.: Cl 8,12.
Cef.: Cl 8,00.

[29] *K. Alder* und *K. H. Backendorf*, B. **71**, 220 [1938].
[30] *G. Lock*, B. **72**, 300 [1939].

$C_{24}H_{25}O_2N_4Cl$ (436,7), **m-Chlorbenzoesäure-ureid** (4).

Darstellung analog der vorstehenden Säure. Grün-gelbe, säulenförmige, büschelartig angeordnete Krystalle vom Schmelzpunkt 138°, nach Sintern ab 135°. Umkrystallisation aus Aceton.

7,244 mg Substanz: 2,321 mg AgCl.

Ber.: Cl 8,12.
Gef.: Cl 7,93.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Cl$ (436,7), **p-Chlorbenzoesäure-ureid** (4).

Darstellung analog der vorstehenden Säure. Kleine, schmale, kurze, gelbe Rhomben; aus viel Methanol oder besser Aceton große, kompakte grüngelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 215°, nach Sintern ab 162°.

0,1202 g Substanz: 0,0380 g AgCl.

Ber.: Cl 8,12.
Gef.: Cl 7,82.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Br$ (481,1), **o-Brombenzoesäure-ureid** (4).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schieden sich anfangs dicke, wetzsteinförmige, weiße, später Büschel schwachgelber Krystalle ab. Beim Umkrystallisieren aus Aceton wurden ausschließlich weiße, wetzsteinförmige Krystalle erhalten. Schmelzpunkt 153—155°.

0,2728 g Substanz: 0,1052 g AgBr.

Ber.: Br 16,61.
Hef.: Br 16,41.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Br$ (481,1), **m-Brombenzoesäure-ureid** (4).

Darstellung wie vorstehend. Lange grün-gelbe Nadeln und wetzsteinförmige Krystalle, umkrystallisiert aus wenig Aceton. Schmelzpunkt 139—141°.

0,2390 g Substanz: 0,0917 g AgBr.

Ber.: Br 16,61.
Gef.: Br 16,33.

Neben der oben beschriebenen grün-gelben Form schieden sich wenig farblose wetzsteinförmige Krystalle ab, die aber bei der Umkrystallisation aus Aceton ebenfalls in die grün-gelbe Farbe übergingen.

$C_{24}H_{25}O_2N_4Br$ (481,1), **p-Brombenzoesäure-ureid** (4).

0,4 g Säure und 0,6 g basisches Imid wurden in 25 ccm Äther durch 10 Minuten langes Sieden gelöst. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich kleine, kompakte, gelbe Krystalle aus, die aus viel Aceton umkrystallisiert sich nach Sintern ab 168° bei 210° zersetzten.

0,2284 g Substanz: 0,0898 g AgBr.

Ber.: Br 16,61.
Gef.: Br 16,73.

$C_{24}H_{25}O_2N_4J$, Jodbenzoesäure-ureide (4).

o-Jodbenzoesäure-ureid: Darstellung analog dem o-Chlorbenzoesäure-ureid. Gelbstichig-weiße Nadeln, die, aus Aceton umkrystallisiert, stark lichtbrechende, geblich-weiße, sternförmig angeordnete Krystalle vom Schmelzpunkt 158° ergaben [31].

m-Jodbenzoesäure-ureid: Darstellung wie vorstehend beschrieben. Nach der Umkrystallisation aus Aceton gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 133° [31].

p-Jodbenzoesäure-ureid: Darstellung analog dem vorstehenden Ureid. Aus Aceton umkrystallisiert wurden orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220° erhalten [31].

$C_{25}H_{25}O_2N_5$ (427,2), **o-Cyanbenzoesäure-ureid** [32] (4).

300 mg Säure und 600 mg basisches Imid wurden in 50 ccm Äther gelöst. Nach 10 Minuten schieden sich aus der hellgelben Lösung die ersten Krystalle ab. Schwach blaßgelbe, büschelig

[31] Die Analysen der Jodbenzoesäure-ureide zeigten durchgängig trotz wiederholter Umkrystallisation einen um 1—2% zu niedrigen Jodgehalt, weshalb auf ihre Wiedergabe verzichtet wird.

[32] *S. Hoogewerff* et *W. A. Van Dorp*, R. 11, 84 [1892].

angeordnete Stäbchen. Aus Aceton umkrystallisiert betrug der Schmelzpunkt 212—215°.

5,790 mg Substanz: 0,8232 ccm N (23°, 763 mm).

Ber.: N 16,40.
Gef.: N 16,46.

$C_{25}H_{25}O_2N_5$ (427,2), **m-Cyanbenzoesäure-ureid** [33] (4).

Darstellung analog dem vorgenannten Ureid. Aus Aceton wurden grüngelbe, lichtbrechende, derbe, teilweise rosettenförmig angeordnete, keilförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 144° erhalten.

5,299 mg Substanz: 0,7520 ccm N (21°, 763 mm).

Ber.: N 16,40.
Gef.: N 16,54.

$C_{25}H_{25}O_2N_5$ (427,2), **p-Cyanbenzoesäure-ureid** (4).

150 mg Säure und 300 mg basisches Imid wurden in 10 ccm Äther 4 Stunden im Sieden gehalten. Es schieden sich kräftig gelbe, verwachsene, keilförmige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester oder Aceton nach Sintern von 221° ab, bei 226° schmolzen.

6,206 mg Substanz: 0,8640 ccm N (20°, 763 mm).

Ber.: N 16,40.
Gef.: N 16,28.

$C_{25}H_{26}O_4N_4$ (446,2), **Piperonylsäure-ureid** (4).

80 mg Säure und 150 mg basisches Imid wurden in 5 ccm Aceton gelöst und nach eintägigem Stehenlassen das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur größtenteils abgedunstet, da keine Ausscheidung erfolgt war. Das nunmehr ausgefallene krystalline Produkt wurde mit wenig tiefgekühltem Aceton gewaschen. Es blieben kleine, kugelartig zusammengelagerte, blaßgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 135—136°.

3,685 mg Substanz: 0,4361 ccm N (25°, 718 mm).

Ber.: N 12,55.
Gef.: N 12,81.

---

[33] *T. Sandmeyer*, B. **18**, 1496, 1498 [1875].

$C_{25}H_{28}O_2N_4$ (416,2), **o-Methylbenzoesäure-ureid** (4).

Aus einer Lösung von 250 mg Säure und 600 mg basischem Imid in 15 ccm Äther begannen sich nach 2 Stunden lange, feine, strahlig angeordnete, farblose Stäbchen auszuscheiden, die aus Methanol oder Aceton umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 151°.

6,528 mg Substanz: 0,7517 ccm N (22°, 760 mm).

Ber.: N 13,46.
Gef.: N 13,33.

$C_{25}H_{28}O_2N_4$ (416,2), **m-Methylbenzoesäure-ureid** (4).

Darstellung wie vorstehend beschrieben. Blaß-grüngelbe, stark lichtbrechende, derbe Rhomben, die auch bei der Umkrystallisation aus Aceton erhalten wurden, während aus Methanol fiedrige Nadeln entstanden. Schmelzpunkt 137,5°.

7,568 mg Substanz: 0,8771 ccm N (24°, 760 mm).

Ber.: N 13,46.
Gef.: N 13,32.

$C_{25}H_{28}O_2N_4$ (416,2), **p-Methylbenzoesäure-ureid** (4).

180 mg Säure und 390 mg basisches Imid, gelöst in 15 ccm Äther, gaben zu Rosetten vereinigte lange, dünne Stäbchen von sehr schwach gelber Farbe. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz die Substanz bei 147—148°.

4,225 mg Substanz: 11,175 mg CO_2, 2,515 mg H_2O.

Ber.: C 72,07; H 6,78.
Gef.: C 72,13; H 6,66.

$C_{25}H_{28}O_3N_4$ (432,2), **o-Methoxybenzoesäure-ureid** (4).

150 mg Säure und 300 mg basisches Imid wurden in 15 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Nach einer halben Stunde schieden sich farblose, glasklare, derbe Stäbchen, teilweise büschelig angeordnet, ab. Sintern ab 156°, Schmelzpunkt 158°.

6,745 mg Substanz: 0,771 ccm N (21°, 758 mm).

Ber.: N 12,96.
Gef.: N 13,24.

$C_{25}H_{28}O_3N_4$ (432,2), **m-Methoxybenzoesäure-ureid** (4).

Darstellung wie vorstehend beschrieben. Schwach blaßgelbe, stark lichtbrechende Balken. Aus Methanol umkrystallisiert: 1—2 cm lange Balken. Schmelzpunkt 136°.

5,845 mg Substanz: 0,6615 ccm N (20°, 758 mm).

Ber.: N 12,96.
Gef.: N 13,15.

$C_{25}H_{28}O_3N_4$ (432,2), **p-Methoxybenzoesäure-ureid** (4) (Anissäure).

450 mg Säure und 900 mg basisches Imid wurden durch Erwärmen in 40 ccm Äther gelöst. Nach etwa 10 Minuten begann die Ausscheidung von sehr schwach gelben, sternförmig angeordneten Rhomben. Durch Umkrystallisation aus Methanol wurde das Ureid in Form stark lichtbrechender, perlmutterglänzender Blättchen von äußerst schwach gelber Farbe erhalten. Schmelzpunkt 151—153°.

0,1488 g Substanz: 17,00 ccm N (25°, 757 mm).

Ber.: N 12,96.
Gef.: N 13,01.

$C_{25}H_{29}O_2N_5$ (431,2), **2,6-Dimethyl-pyridincarbonsäure-(3)-ureid** (4).

120 mg Säure und 300 mg basisches Imid wurden in 20 ccm Aceton 15 Minuten unter Rückfluß im Sieden gehalten. Sodann wurde heiß filtriert. Aus der grün-gelben Lösung schieden sich nach 48 Stunden überwachsene, sechseckige, blaßgelbe Tafeln ab. Nach Umkrystallisation aus wenig Aceton betrug der Schmelzpunkt 151°.

6,609 mg Substanz: 0,8967 ccm N (17°, 766 mm).

Ber.: N 16,24.
Gef.: N 16,16.

$C_{25}H_{32}O_2N_4$ (420,3), **Cyclohexyliden-essigsäure-ureid**[34] (2).

Aus einer Lösung von 280 mg Säure und 560 mg basischem Imid in 20 ccm Äther begannen sich nach etwa 5 Stunden hell-

[34] *K. Dimroth,* B. **71**, 1335 [1938]; *Wallach,* A. **347**, 328 [1906]; A. **365**, 261 [1909].

gelbe Krystalle auszuscheiden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurden die stark lichtbrechenden, hellgelben, sechseckigen Tafeln abgesaugt und aus Aceton oder Essigester umkrystallisiert. Sintern ab 149°, Schmelzen bei 151°.

5,959 mg Substanz: 0,6899 ccm N (24°, 761 mm).

Ber.: N 13,33.
Gef.: N 13,32.

$C_{25}H_{27}O_2N_4Cl$, Phenylchloressigsäure-ureid (3).

350 mg Säure und 700 mg basisches Imid, gelöst in 20 ccm Äther, ergaben beim Stehenlassen über Nacht blaßgelbe, keilförmige Krystalle, die aus Aceton umkrystallisiert stark lichtbrechende, hellgrüngelbe, gut ausgebildete Rhomben vom Schmelzpunkt 141°, nach Sintern ab 138° gaben.

5,916 mg Substanz: 0,6370 ccm N (19°, 759 mm).

Ber.: N 12,43.
Gef.: N 12,57.

$C_{26}H_{26}O_2N_4$ (426,2), **Phenylpropiolsäure-ureid** (1).

Aus einer Lösung von 0,5 g Säure und 1,0 g basischem Imid in 25 ccm Äther wurden nach einstündigem Stehenlassen 1,3 g Ureid in Form kleiner gelber Krystalle vom Schmelzpunkt 151°, nach Sintern ab 149° erhalten. Durch Umkrystallisation aus Methanol wurden feine verfilzte Nadeln gewonnen.

4,000 mg Substanz: 10,695 mg CO_2, 2,210 mg H_2O.

Ber.: C 73,20; H 6,15.
Gef.: C 72,93; H 6,18.

$C_{26}H_{28}O_2N_4$ (428,2), **Atropasäure-ureid** (2).

Aus 0,4 g Säure und 0,75 g basischem Imid, gelöst in 10 ccm Äther, schieden sich beim Stehenlassen über Nacht gelbstichigweiße, spitze, zu Rosetten vereinigte, lichtbrechende Krystalle aus, die aus Methanol oder besser aus wenig Aceton umkrystallisiert wurden, wobei die Lösung angeimpft werden mußte. Schmelzpunkt 134—135°.

3,675 mg Substanz: 0,4508 ccm N (27°, 718 mm).

Ber.: N 13,08.
Gef.: N 13,18.

$C_{26}H_{28}O_2N_4$ (428,2), **Zimtsäure-ureid** (1).

Aus ätherischen Lösungen von Zimtsäure und basischem Imid im Molekurgewichts-Verhältnis 1 : 1 schieden sich nach mehrstündigem Stehenlassen prächtige, zu Büscheln vereinigte orangefarbene Stäbchen ab, die, aus Aceton umkrystallisiert, derbe Rhomboeder bildeten. Sintern ab 153°, Schmelzpunkt 155,5°.

4,110 mg Substanz: 10,915 mg CO_2, 2,495 mg H_2O.

Ber.: C 72,85; H 6,59.
Gef.: C 72,43; H 6,79.

In einem Ansatz mit 5 g Säure wurden, da das Ureid für andere Versuche sofort gebraucht wurde, nach wenigen Stunden die orangeroten Stäbchen abgesaugt. In der Mutterlauge schieden sich jetzt gelbe Krystalle ab. Diese Form war trotz Variierung der Bedingungen nicht reproduzierbar. Sie ging je nach der Erhitzungsdauer zwischen 145 und 150° in die orangerote Form über. Bei der Umkrystallisation der gelben Form aus Aceton wurde ebenfalls die orangerote Form erhalten.

$C_{26}H_{30}O_2N_4$ (430,3), **Hydrozimtsäure-ureid** (1).

Das Ureid wurde durch Umsetzung der Säure mit basischem Imid in Äther in Form langer, sehr schmaler, farbloser, zu Büscheln vereinigter Stäbchen vom Schmelzpunkt 155—156° erhalten.

4,190 mg Substanz: 11,115 mg CO_2, 2,675 mg H_2O.

Ber.: C 72,51; H 7,03.
Gef.: C 72,35; H 7,14.

$C_{26}H_{30}O_4N_4$ (462,3), **Veratrumsäure-ureid** (4).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schieden sich blaßgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 195°, nach Sintern ab 141° aus.

6,505 mg Substanz: 0,6958 ccm N (20°, 764 mm).

Ber.: N 12,12.
Gef.: N 12,53.

$C_{26}H_{23}O_2N_4Cl_5$ (600,5), **Pentachlorzimtsäure-ureid**[30] (4).

Eine Lösung von 100 mg Säure und 70 mg basischem Imid in 3 ccm Äther färbte sich bald kräftig gelb und schied orangefarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 215°, nach Sintern ab 175° aus.

5,973 mg Substanz: 0,5027 ccm N (20°, 759 mm).

Ber.: N 9,33.
Gef.: N 9,71.

Die Mehrzahl der Krystalle war orangerot, jedoch waren auch einige orangegelbe Krystalle zu beobachten.

$C_{26}H_{28}O_2N_4Br_2$ (588,0), **β-Phenyl-α,β-dibrompropionsäure-ureid** (3). (Zimtsäuredibromid).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schied sich das Ureid in Form kräftig gelber, verfilzter Nadeln ab, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, bei 156° schmolzen und sich wenige Grad darüber zersetzten.

0,1026 g Substanz: 0,0647 g AgBr.

Ber.: Br 27,18.
Gef.: Br 26,84.

$C_{26}H_{29}O_2N_4Br$ (509,1), **β-Brom-β-phenyl-propionsäure-ureid** (3).

Um die Säure möglichst frei von beigemengter Zimtsäure zu erhalten, wurde sie nach dem Vorschlage von *K. Fittig* und *F. Binder*[35] wiederholt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Durch Umsetzung der Komponenten in Äther bei Raumtemperatur wurden hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Zersetzungspunkt 152° erhalten.

7,270 mg Substanz: 0,7173 ccm N (17°, 761 mm).

Ber.: N 11,01.
Gef.: N 11,63.

Wurde das Ureid ½ Stunde in wenig Aceton gekocht, so färbte sich die anfangs hellgelbe Lösung orangegelb. Beim Stehenlassen schieden sich über Nacht neben den hellgelben Krystallen des Ausgangsmaterials wenig farblose, kleine Nadeln aus. Beim

[30] *G. Lock*, B. **72**, 300 [1939].
[35] A. **195**, 133 [1879].

weiteren Stehenlassen bildeten sich große Drusen ziegelroter, balkenförmiger Krystalle aus, die sich gut mechanisch von den beiden anderen Krystallarten trennen ließen. Sie schmolzen bei 172° unter Zersetzung. Nach dem Analysenergebnis ist die rote Substanz isomer mit der gelben.

6,021 mg Substanz: 0,5566 ccm N (16°, 766 mm).

Ber.: N 11,01.
Gef.: N 11,01.

Die Aufklärung dieser Erscheinungen wird angestrebt.

$C_{27}H_{30}O_2N_4$ (442,3), **α-Methylzimtsäure-ureid** (2).

Die nach *Störmer* und *Voht*[36] aus Propionsäureester und Benzaldehyd gewonnene Säure ergab auf dem üblichen Wege beim Stehenlassen in Äther mit basischem Imid hellgelbe, lichtbrechende, kurze derbe Krystalle, die, aus Aceton umkrystallisiert, ab 135° sinterten und bei 139° geschmolzen waren.

4,035 mg Substanz: 0,4851 ccm N (24°, 718 mm).

Ber.: N 12,67.
Gef.: N 13,05.

Die nach *Rupe* und *Busolt*[37] aus Propionsäure-anhydrid, Natriumacetat und Benzaldehyd erhaltene Säure erwies sich als nicht völlig frei von Zimtsäure, worauf schon *Strömer* und *Voht*[36] hingewiesen haben. Durch fraktionierte Fällung der Natriumsalze konnte als letzte Fraktion Zimtsäure selbst erhalten und durch den Schmelzpunkt und das wie oben beschriebene orangefarbene Ureid vom Schmelzpunkt 155° sichergestellt werden. Während die ersten Fraktionen trotz der angegebenen Reinigungsweise ein im Gegensatz zu obigem Methylzimtsäure-ureid tiefgelbes Ureid vom Schmelzpunkt 138°, nach Sintern ab 134° lieferten.

$C_{27}H_{30}O_2N_4$ (442,3), **β-Benzalpropionsäure-ureid** (1).

Die entsprechend der Arbeitsweise von *B. Zaar*[24] aus Phenylacetaldehyd, Malonsäure und Pyridin erhaltene Säure wurde schließlich durch Vakuum-Destillation im Späthschen Kugelrohr gereinigt.

[36] A. 409, 47 [1915].
[37] A. 369, 320 [1909].

Aus einer Lösung von 160 mg Säure und 300 mg basischem Imid in 10 ccm Äther fielen beim Stehenlassen über Nacht gelbstichig-weiße, sternförmig gruppierte Nadelbüschel, die, aus Aceton umkrystallisiert, ihre Farbe nicht mehr änderten und von 150 bis 152° schmolzen.

74,8 mg Substanz: 8,50 ccm N (25°, 764 mm).

Ber.: N 12,67.
Gef.: N 13,05.

$C_{27}H_{36}O_2N_4$ (488,3), **α-Geraniumsäure-ureid**[38] (2).

Nach sechsstündigem Kochen von 0,8 g Säure und 1,4 g basischem Imid in 15 ccm Äther und Stehenlassen über Nacht wurden die ausgefallenen, büschelförmig angeordneten gelben Nadeln abgesaugt und aus Methanol mehrmals umkrystallisiert. Es wurden hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 126—127° erhalten. Die Substanz ist in Aceton und Äther erheblich löslich.

3,760 mg Substanz: 0,4459 ccm N (26°, 719 mm).

Ber.: N 12,50.
Gef.: N 12,81.

$C_{27}H_{36}O_2N_4$ (488,3), **α-Cyclogeraniumsäure-ureid** (2).

Die Säure wurde nach *K. Bernhauer* und *R. Forster*[38] dargestellt. Die Cyclisierung der Geraniumsäure wurde mit Ameisensäure „Kahlbaum" durchgeführt, wobei entgegen der Angabe keine Fällung auftrat. Auf Zusatz geringer Mengen Wasser erfolgte eine bereits sehr helle Ausscheidung, die, einmal aus Petroläther — wobei die Verwendung von Tierkohle sich erübrigt — umkrystallisiert, rein weiße Nadelbüschel der α-Cyclogeraniumsäure lieferte.

Durch 7stündiges Kochen von 340 mg Säure und 600 mg basischem Imid in 30 ccm Äther wurde ein feinkörniges, reinweißes Krystallpulver erhalten, das sich aus Methanol umkrystallisieren ließ. Schmelzpunkt 142—143°.

3,425 mg Substanz: 0,4043 ccm N (27°, 719 mm).

Ber.: N 12,50.
Gef.: N 12,70.

[38] Dargestellt nach *K. Bernhauer* und *R. Forster*, Journ. prakt. Chem. (2) **147**, 199 [1937].

$C_{28}H_{28}O_2N_4$ (452,3), **α-Naphtoesäure-ureid** (4).

Aus einer Lösung von 0,5 g Säure und 0,85 g basischem Imid in 30 ccm Äther erfolgte sehr bald eine Abscheidung in kurzen blaßgelben Nadeln. Schmelzpunkt nach Umkrystallisation aus viel Aceton 162° (Zersetzung).

5,045 mg Substanz: 0,5782 ccm N (26°, 721 mm).

Ber.: N 12,39.
Gef.: N 12,41.

$C_{28}H_{28}O_2N_4$ (452,3), **β-Naphtoesäure-ureid** (4).

Reaktion, wie voranstehend durchgeführt, lieferte Büschel spitzer gelber Nadeln. Umkrystallisation aus Essigester. Schmelzpunkt 185—190°. Substanz, bei 170° eingeführt, schmolz sofort.

3,995 mg Substanz: 0,4699 ccm N (26°, 721 mm).

Ber.: N 12,39.
Gef.: N 12,74.

$C_{28}H_{36}O_2N_4$ (460,3), **γ-Fenchen-3-carbonsäure-ureid** (2).

90 mg Säure[39] und 150 mg basisches Imid wurden in 10 ccm Äther gelöst und 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Da trotz Einstellung der Lösung in Eis-Kochsalz-Mischung keine Ureidabscheidung auftrat, wurden zwei Drittel des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur weggenommen. Jetzt schieden sich sehr schwach grün-gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 128° ab.

5,640 mg Substanz: 0,6017 ccm N (21°, 761 mm).

Ber.: N 12,18.
Gef.: N 12,12.

$C_{28}H_{40}O_2N_4$ (464,3), **ω-Undecylensäure-ureid** (1).

350 mg Säure und 600 mg basisches Imid wurden in 20 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Über Nacht hatten sich stark lichtbrechende, lange, farblose Nadeln, die häufig zu Büscheln

[39] *G. A. Nyman* und *E. Elomaa*, A. **539**, 266 [1939].

vereinigt waren, abgeschieden. Schmelzpunkt nach Umkrystallisation aus Aceton 138,5°.

5,777 mg Substanz; 0,6125 ccm N (23°, 758 mm).

Ber.: N 12,07.
Gef.: N 12,19.

$C_{28}H_{37}O_2N_4Br$ (541,2), **Bromfenchancarbonsäure-ureid** (3).

Beim Stehenlassen einer Lösung von 260 mg Säure[39] und 300 mg basischem Imid in 10 ccm Äther wurden kleine, zu Drusen vereinigte, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 160° erhalten.

6,408 mg Substanz: 0,5880 ccm N (21°, 761 mm).

Ber.: N 10,35.
Gef.: N 10,67.

$C_{29}H_{30}O_4N_4$ (498,3), **Piperinsäure-ureid** (1).

110 mg Säure und 300 mg (100prozentiger Überschuß) basisches Imid wurden in 10 ccm Äther 7 Stunden am Rückfluß gekocht. Im Laufe einiger Stunden begann sich die unlösliche, farblose Säure in feine, kleine, rote Nadeln umzuwandeln. Da nach der angegebenen Zeit unveränderte Substanz nicht mehr bemerkbar war, wurde abgesaugt. Es wurden 250 mg Substanz erhalten, die zur Entfernung allfälliger nicht umgesetzter Säure kurz mit Alkohol ausgekocht wurde. Die leuchtend roten Krystalle sinterten ab 153°, schmolzen bei 154° zu einer orange-gelben Schmelze, die bei 155° wieder krystallinisch erstarrte und erneut gegen 185° in eine klare rötliche Schmelze überging.

Die Umsetzung in Aceton oder Dioxan lieferte mißfarbene, hauptsächlich lackartige Produkte, die nur sehr unvollkommen in den krystallinen Zustand überzuführen waren.

6,550 mg Substanz: 0,6468 ccm N (23°, 758 mm).

(498,3). Ber.: N 11,24.
Gef.: N 11,36.

Durch Umkrystallisation aus Aceton kann aus der roten Form leicht eine orange-gelbe Form erhalten werden. Dieselbe Umwandlung konnte auch durch sehr kurzes Erhitzen erreicht werden (Uhrglas auf Sandbad).

$C_{29}H_{28}O_2N_4$ (474,3), **α-Dekylidenessigsäure-ureid**[15] (2).

195 mg Säure und 300 mg basisches Imid wurden in 15 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Nach einigen Stunden schieden sich farblose, lange, verwachsene Rhomben ab. Das Ureid ist in Aceton, Benzol und Essigester löslich, aus letzterem wurde umkrystallisiert. Schmelzpunkt 165°.

5,887 mg Substanz: 0,6076 ccm N (24°, 761 mm).

Ber.: N 11,81.
Gef.: N 11,88.

$C_{31}H_{32}O_2N_4$ (492,3), **Diphenylessigsäure-ureid.**

Nach eintägigem Stehenlassen einer Lösung von 420 mg Säure und 600 mg basischem Imid in 35 ccm Äther wurde zwei Drittel des Lösungsmittels im Vakuum verdunstet. Hierbei fielen weiße Krystalle aus, die, aus wenig Aceton umkrystallisiert, von 154—155° schmolzen, einige Grad darüber wieder fest wurden und erneut um 180° schmolzen.

0,1269 g Substanz: 12,75 ccm N (25°, 758 mm).

Ber.: N 11,39.
Gef.: N 11,47.

$C_{32}H_{30}O_2N_4$ (502,2), **Anthracen-carbonsäure-(9)-ureid** (5).

220 mg der hellgelben Säure[39a] und 300 mg basisches Imid, gelöst in 20 ccm Äther, gaben nach dem Stehenlassen über Nacht tiefgelbe, keilförmige Krystalle, die ab 177° sinterten und bei 180° schmolzen.

6,626 mg Substanz: 0,6399 ccm N (23°, 760 mm).

Ber.: N 11,16.
Gef.: N 11,14.

$C_{32}H_{32}O_2N_4$ (504,3), **α-Phenylzimtsäure-ureid** (2).

Aus 0,5 g Säure und 0,65 g basischem Imid, gelöst in 30 ccm Äther, wurden hellgelbe, zu Büscheln vereinigte lange Rhomben erhalten. Die Umkrystallisation aus wenig Essigester erbrachte

[39a] *W. E. Bachmann* und *M. C. Kloetzel*, Journ. org. Chemistry **3**, 55 [1938].

zwei Farben. Ein Teil der Krystalle wies die Farbe des Rohproduktes auf, ein anderer Teil zeigte jedoch eine hellere Farbe, ein sehr schwaches blaßgelb. Nach Sintern ab 151° schmolz die Substanz bei 152,5°.

3,390 mg Substanz: 0,3553 ccm N (19°, 718 mm).

Ber.: N 11,11.
Gef.: N 11,58.

$C_{32}H_{32}O_2N_4$ (504,3), **9,10-Dihydroanthracen-carbonsäure-(9)-ureid** (5).

0,45 g Säure [39a] und 0,60 g basisches Imid, gelöst in 25 ccm Äther, ergaben nach dem Stehenlassen über Nacht keine Fällung. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb ein klebriger, lackartiger Rückstand, der durch Zugabe von wenig Methanol krystallin wurde. Er wurde aus sehr wenig Aceton umkrystallisiert. Es wurden große, kompakte, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 119—121° erhalten.

0,1274 g Substanz: 12,20 ccm N (25°, 763 mm).

Ber.: N 11,11.
Gef.: N 11,01.

$C_{33}H_{34}O_5N_4$ (566,3), **2,4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-ureid** (5).

Je 0,4 g Säure und basisches Imid wurden in 20 ccm Äther 6 Stunden gekocht, wobei sich bereits nach kurzer Zeit gelbe Krystalle auszuscheiden begannen. Die Umkrystallisation aus wenig Essigester ergab zwei Farben: kräftig gelb und blaßgelb. Die Krystallform war dieselbe: abgeschrägte klare Tafeln. Schmelzpunkt 154—155,5° für beide Formen. Die Trennung der Formen erfolgte mechanisch.

0,1149 g Substanz: 10,15 ccm N (24°, 755 mm).

Ber.: N 9,89.
Gef.: N 10,04.

[39a] *W. E. Bachmann* und *M. C. Kloetzel*, Journ. org. Chemistry 3, 55 [1938].

$C_{33}H_{51}O_2N_4$ (615,4), **α-Brompalmitinsäure-ureid** (3).

Aus der ätherischen Lösung der Komponenten schied sich nach wenigen Stunden das Ureid ab. Die Umkrystallisation aus Methanol ergab hellgelbe, verwachsene, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 101°.

6,534 mg Substanz: 1,993 mg AgBr.

Ber.: Br 12,98.
Gef.: Br 12,98.

$C_{35}H_{52}O_2N_4$ (560,4), **Chaulmoograsäure-ureid** (1).

Bei 8stündigem Kochen von 0,5 g Säure und 0,5 g basischem Imid in 15 ccm Äther schieden sich lange, zu Rosetten vereinigte Nadeln aus, die, aus Methanol umkrystallisiert, lange, feine, seideglänzende farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 116,5°, nach Sintern ab 115° gaben.

4,090 mg Substanz: 11,240 mg CO_2, 3,330 mg H_2O.

Ber.: C 74,94; H 9,35.
Gef.: C 74,95; H 9,10.

$C_{35}H_{54}O_2N_4$ (560,5), **Octadecen-(2)-säure-(1)-ureid** (1).

0,2 g Säure[40] und 0,21 g basisches Imid wurden in 5 ccm Äther 6 Stunden gekocht. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich lange, hellgelbe, seidenglänzende Nadeln ausgeschieden. Nach längerem Stehenlassen in Eis wurde abgesaugt und mit eiskaltem Äther gewaschen. Die Substanz sinterte bei 113° und schmolz bei 115°. Umkrystallisation aus Aceton änderte den Schmelzpunkt nicht.

3,008 mg Substanz: 0,274 ccm N (24°, 754 mm).

Ber.: N 10,00.
Gef.: N 10,38.

[40] *G. Poncio*, Gazz. chim. Ital. **34**, II, 77 [1904].

$C_{35}H_{50}O_2N_4Br_6$ (1039), **Hexabromstearinsäure-ureid** (3).

750 mg Säure und 300 mg basisches Imid wurden durch Erwärmen in 10 ccm Dioxan gelöst. Nach 24stündigem Stehenlassen wurde das Ureid durch Äther ausgefällt. Schmelzpunkt 153°, nach Sintern ab 147°.

0,2106 g Substanz: 0,2301 g AgBr.

Ber.: Br 46,15.
Gef.: Br 46,49.

$C_{37}H_{34}O_3N_4$ (582,3), **β-1-Pyrencarboyl-propionsäure-ureid** (5).

600 mg der gelben Säure und 580 mg basisches Imid wurden in 30 ccm Aceton 2 Stunden gekocht, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rasch über grün nach rot färbte und grüne, stäbchenförmige Krystalle ausfielen. Die Verbindung ließ sich am besten aus Dioxan zu kleinen, feinen, seideglänzenden Nädelchen umkrystallisieren. Schmelzpunkt 182°.

3,890 mg Substanz: 0,3430 ccm N (27°, 718 mm).

Ber.: N 9,62.
Gef.: N 9,47.

$C_{37}H_{36}O_2N_4$ (568,3), **γ-1-Pyrenyl-buttersäure-ureid** (5).

Aus je 150 mg Säure und basischem Imid, gelöst in 6 ccm Aceton, wurden beim Stehenlassen über Nacht Blättchen von gelbstichigem Weiß erhalten. Schmelzpunkt 153—155°.

4,035 mg Substanz: 0,3871 ccm N (25°, 718 mm).

Ber.: N 9,89.
Gef.: N 10,38.

$C_{40}H_{48}O_4N_8$ (704,4), **Hexen-(3)-disäure-(1, 6)-ureid** (1).

Aus einer Lösung von 200 mg Säure und 800 mg basischem Imid in 12 ccm Aceton schieden sich im Verlauf einiger Stunden farblose kleine Krystalle aus, die aus Chloroform umkrystallisiert wurden. In den üblichen Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich. Schmelzpunkt 210°.

3,650 mg Substanz: 0,5209 ccm N (27°, 721 mm).

Ber.: N 15,91.
Gef.: N 15,40.

$C_{41}H_{66}O_2N_4$ (646,5), **cis-Tetracosen-(15)-säure-(1)-ureid**[41] (1).

65 mg Säure und 52 mg basisches Imid wurden in 5 ccm Äther 8 Stunden gekocht. Da nach dem Stehenlassen über Nacht keine Ausscheidung erfolgt war, wurde die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum verdunstet. Hierbei trat eine schneeweiße Fällung auf, die abgesaugt und mit wenig tiefgekühltem Äther gewaschen wurde. Durch Umkrystallisation aus Methanol wurden feine, lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97° erhalten.

5,195 mg Substanz: 0,4189 ccm N (24°, 719 mm).

Ber.: N 8,66.
Gef.: N 8,76.

$C_{41}H_{66}O_2N_4$ (646,5), **trans-Tetracosen-(15)-säure-(1)-ureid** (1).

34 mg Säure[42] und 27 mg basisches Imid wurden in 5 ccm Äther 8 Stunden gekocht. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die krystalline Ausscheidung aus sehr wenig Methanol umkrystallisiert. Feine, lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 110—111,5°.

4,615 mg Substanz: 0,3773 ccm N (27°, 720 mm).

Ber.: N 8,66.
Gef.: N 8,81.

$C_{41}H_{67}O_2N_4Br$ (727,4), **α-Brom-n-tetracosansäure-ureid** (3).

Beim Stehenlassen einer Lösung von 19,4 mg Säure[42] und 13 mg basischem Imid in 3 ccm Äther über Nacht, hatten sich dünne, kurze, hellgelbe, büschelartig angeordnete Nädelchen vom Schmelzpunkt 104° ausgeschieden.

5,623 mg Substanz: 0,3822 ccm N (19°, 757 mm).

Ber.: N 7,70.
Gef.: N 7,91.

$C_{42}H_{46}O_4N_8$ (726,5), **Terephthalsäure-ureid** (4).

0,3 g Säure und 1 g basisches Imid wurden in 30 ccm Aceton 9½ Stunden gekocht. Dabei verwandelte sich die farblose Säure

[41] B **71**, 1091 (1938).
[42] *A. Müller*, B. **72**, 617 [1939].

in feine tiefgelbe Nadeln, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden konnten. Das Ureid verfärbte sich gegen 180°, wurde bei 200° dunkelfarbig, sinterte gegen 240° und zersetzte sich beim weiteren Erhitzen ohne bis 320° zu schmelzen.

4,100 mg Substanz: 10,420 mg CO_2, 2,270 mg H_2O.

Ber.: C 69,38; H 6,38.
Gef.: C 69,31; H 6,19.

Durch Kochen während einiger Minuten in sekundärem Octylalkohol trat Farbaufhellung ein und aus der Lösung schieden sich beim Erkalten hellgelbe Nadeln aus, die bis 340° nicht schmolzen, sondern sich zersetzten und die das Terephthalyl-bis-4-dimethylaminophenyl-imid darstellten.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$. Ber.: N 14,14.
Gef.: N 14,16.

$C_{42}H_{46}O_4N_8$ (720,5), **Isophthalsäure-ureid** (4).

0,830 g Säure (*Th. Schuchardt*, „frei von Isomeren") und 2,800 g basisches Imid wurden durch Erwärmen in 120 ccm Aceton gelöst und drei Tage stehengelassen. Es hatten sich blaßgelbe, derbe Krystalle und tiefgelbe Nadelbüschel in wesentlich geringerer Menge ausgeschieden. Die abgesaugte Krystallmenge betrug 3,4 g. Aus der gelblichen Mutterlauge wurde durch Verdunsten im Vakuum bis auf wenige Kubikzentimeter noch 0,2 g Substanz gewonnen. Die gesamte Krystallmasse wurde mit 20 ccm Chloroform 2 Stunden behandelt, wodurch bis auf die gelbe Substanz alles in Lösung ging. Dann wurde durch einen Glasfrittetiegel filtriert und der gelbe Rückstand mit 15 ccm Chloroform ausgewaschen. Es blieben 165 mg Terephthalureid (4,5% der Ausgangssäure), das sich beim Erhitzen wie oben beschrieben verhielt. Der N-Gehalt betrug 15,11, berechnet 15,42%.

Die Chloroformlösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und ein Teil des Rückstandes wiederholt mit Aceton ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden auf etwa ein Fünftel eingeengt. Es fielen kleine blaßgelbe Nadeln aus, die bei 162° feucht zusammenbackten, bei etwa 190° wieder trocken wurden und unter Zersetzung zwischen 205—215° schmolzen. Bei 190°

eingesetzt, schmolz die Substanz, wurde sogleich wieder fest und schmolz unter Zersetzung erneut bei 215—225°.

4,090 mg Substanz: 10,415 mg CO_2, 2,340 mg H_2O.

Ber.: C 69,38; H 6,38.
Gef.: C 69,45; H 6,40.

Durch Kochen von 0,2 g des Isophthalureids während 7 Minuten in sekundärem Octylalkohol wurden beim Erkalten lange farblose Nadeln erhalten, die unter Braunfärbung gegen 240° sinterten und bei 244—247° (Zersetzung) schmolzen. Sie stellen das Isophthalyl-bis-4-dimethylaminophenyl-imid dar.

3,750 mg Substanz: 0,4802 ccm N (23,5°, 722 mm).

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (396,2). Ber.: N 14,14.
Gef.: N 14,01.

Unter Verwendung eines Präparates „Kahlbaum" und Anwendung von Dioxan als Lösungsmittel wurden 4,4% Terephthalsäureureid gefunden.

$C_{48}H_{80}O_2N_4$ (744,6), **Hentriaconten-(2)-säure-(1)-ureid** (1).

46 mg Säure und 30 mg basisches Imid wurden in 5 ccm Äther mehrere Stunden gekocht, wobei sich bereits feine gelbliche Krystalle ausschieden. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde abgesaugt und mit kaltem Äther gewaschen. Es blieben hellgelbe, kleine, seidenglänzende Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 103—104° schmolzen.

3,335 mg Substanz: 0,2450 ccm N (26°, 718 mm).

Ber.: N 7,52.
Gef.: N 7,92.

$C_{48}H_{82}O_2N_4$ (746,6), **Melissinsäure-ureid.**

230 mg Säure und 300 mg basisches Imid (doppelte Menge) wurden in 20 ccm Äther 15 Stunden gekocht. Das farblose Krystallpulver wurde aus Äther umkrystallisiert. Schmelzpunkt 110,5°.

6,217 mg Substanz: 0,4018 ccm N (20°, 761 mm).

Ber.: N 7,50.
Gef.: N 7,54.

$C_{48}H_{81}O_2N_4Br$ (825,6), **α-Brommelissinsäure-ureid** (3).

Die Darstellung der Säure erfolgte nach der von *G. Poncio*[43] für die α-Bromstearinsäure gegebenen Vorschrift. Aus Petroläther wurden farblose, warzenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 80,5° erhalten[44].

Das Ureid wurde durch Stehenlassen einer Lösung von 545 mg Säure und 290 mg basischem Imid in 25 ccm Äther in Form blaßgelber, kleiner Krystalle erhalten, die, aus Aceton umkrystallisiert, nach Sintern von 94° an bei 97—98° schmolzen.

0,1312 g Substanz: 0,0287 g AgBr.

Ber.: Br 9,68.
Gef.: Br 9,31.

$C_{48}H_{81}O_2N_4J$ (852,4), **α-Jodmelissinsäure-ureid** (3).

Das Ureid wurde aus der Lösung von 0,3 g Säure und 0,15 g basischem Imid in 12 ccm Äther in Form kleiner, gelber, warziger Krystalldrusen erhalten, das aus wenig Aceton umkrystallisiert bei 89° schmolz.

7,111 g Substanz: 1,876 mg AgJ.

Ber.: J 14,89.
Gef.: J 14,26.

3. N-Acyl-N,N'-bis-(4-diäthylaminophenyl)-harnstoffe.

$C_{23}H_{32}O_2N_4$ (396,3), **Ureid der Essigsäure** (8).

1 Tropfen Essigsäure, 0,038 g und 0,22 g Imid wurden in 3 ccm Äther in der Wärme gelöst. Trotz mehrstündigen Stehens bei Raumtemperatur trat keine Abscheidung des Ureides ein. Das Kölbchen wurde in Eis gestellt; jetzt schieden sich stark lichtbrechende, etwas längliche Tafeln vom Schmelzpunkt 118°

[43] Gazz. chim. Ital. 34 (II), 77 [1904].

[44] Von *Marie*, Ann. chim. (7) 7, 224 [1898], wird der Schmelzpunkt 79,5° angegeben.

ab. Durch Umkrystallisation aus wenig Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 120°, nach Sintern ab 119°.

6,165 mg Substanz: 0,7575 ccm N (23°, 755 mm).

Ber.: N 14,14.
Gef.: N 14,08.

$C_{25}H_{34}O_2N_4$ (422,3), **Ureid der α-Crotonsäure** (6).

0,1 g Säure und 0,4 g Imid wurden in 7 ccm Äther gelöst. Nach einer Stunde trat Gelbfärbung der Lösung ein, nach sechs Stunden war die Lösung noch klar. Über Nacht hatten sich schöne gelbe Rhomben des Ureids abgeschieden. Schmelzpunkt 131,5°, nach Sintern ab 130°. Durch Umkrystallisation aus sehr wenig Aceton stieg der Schmelzpunkt um 0,5° auf 132°, nach Sintern ab 130°.

3,875 mg Substanz: 0,4831 ccm N (27°, 721 mm).

Ber.: N 13,27.
Gef.: N 13,46.

$C_{25}H_{36}O_2N_4$ (424,3), **Ureid der Buttersäure** (8).

2 Tropfen Buttersäure, 0,0705 g und 0,3 g Imid wurden in 2 ccm Äther in der Wärme gelöst. Über Nacht hatten sich lange büschelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 112° abgeschieden. Durch Umkrystallisation aus wenig Methanol trat eine Schmelzpunkt-Erhöhung um 1° auf 113°, nach Sintern ab 112° ein.

6,699 mg Substanz: 0,7742 ccm N (22°, 756 mm).

Ber.: N 13,21.
Gef.: N 13,30.

$C_{26}H_{36}O_2N_4$ (436,3), **Ureid der Tiglinsäure** (6).

0,082 g Tiglinsäure + 0,290 g Imid wurden in 2 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Über Nacht war keine Abscheidung eingetreten, trat aber nach einigen Stunden Stehen in Eis ein. Farblose, kleine, überwachsene Täfelchen vom Schmelzpunkt

108°, nach Sintern ab 106°. Das Ureid ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr löslich.

3,490 mg Substanz: 0,4194 ccm N (27°, 724 mm).

Ber.: N 12,84.
Gef.: N 13,02.

$C_{27}H_{40}O_2N_4$ (452,3), **Ureid der Capronsäure** (8).

2 Tropfen Säure, 0,053 g und 0,16 g Imid wurden in 2 ccm Äther gelöst. Nach 48 Stunden schieden sich bei Raumtemperatur lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 111° ab. Durch Umkrystallisation aus wenig Methanol wurden sehr lange Nadeln vom Schmelzpunkt 112° erhalten.

6,215 mg Substanz: 0,6762 ccm N (22°, 759 mm).

Ber.: N 12,39.
Gef.: N 12,57.

$C_{28}H_{34}O_2N_4$ (458,3), **Ureid der Benzoesäure** (6).

50 mg Säure und 150 mg Imid wurden in 2 ccm Äther gelöst. Nach einigen Stunden schieden sich aus der grün-gelb gefärbten Lösung blaßgelbe, kurze, dicke Tafeln ab, die von einem Zentrum büschelförmig ausstrahlen. Es wurde aus wenig Methanol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 121,5°, nach Sintern ab 119°. Die Farbe des Ureides ist verglichen mit der Farbe desselben Ureides der Dimethylreihe etwas farbvertieft.

2,755 mg Substanz: 0,3185 ccm N (26°, 724 mm).

Ber.: N 12,23.
Gef.: N 12,57.

$C_{29}H_{44}O_2N_4$ (480,4), **Ureid der Caprylsäure** (8).

3 Tropfen Säure, 0,102 g und 0,25 g Imid wurden in 2 ccm Äther gelöst. Nach 48 Stunden Stehen bei Raumtemperatur wurden sehr lange, farblose Nadeln erhalten, die Abscheidung wurde durch Einstellen in Eis vermehrt. Schmelzpunkt 87°. Umkrystallisiert aus Methanol wurden ebenfalls sehr lange, stark lichtbrechende Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt erhalten.

5,814 mg Substanz: 0,5978 ccm N (22°, 759 mm).

Ber.: N 11,67.
Gef.: N 11,84.

$C_{30}H_{36}O_2N_4$ (484,4), **Ureid der Atropasäure** (6).

100 mg Säure und 230 mg Imid wurden in 4 ccm Äther gelöst. Die Lösung färbt sich gelb, nach 4 Stunden schieden sich die ersten blaßgelben Krystalle ab, überwachsene Würfel. Nach Umkrystallisation aus wenig Aceton betrug der Schmelzpunkt 126,5°, nach Sintern ab 124,5°.

2,885 mg Substanz: 0,3209 ccm N (28°, 724 mm).

Ber.: N 11,57.
Gef.: N 12,01.

$C_{30}H_{36}O_2N_4$ (484,4), **Ureid der Zimtsäure** (6).

0,1 g Säure und 0,22 g Imid wurden in 5 ccm Äther bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung färbt sich sofort gelb, am nächsten Tage war die Lösung orange gefärbt, eine Abscheidung des Ureides war, auch durch Einstellen der Lösung in Eis-Kochsalz-Mischung, nicht zu erreichen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum weggenommen und zu dem zurückbleibenden hellroten Lack wenig Alkohol gegeben. Nach einigen Stunden Stehen in Eis hatten sich große, hellrote Krystalle abgeschieden, die abgesaugt und mit wenig eisgekühltem Alkohol gewaschen wurden. Schmelzpunkt 83°.

3,795 mg Substanz: 0,4214 ccm N (28°, 724 mm).

Ber.: N 11,57.
Gef.: N 11,99.

$C_{31}H_{48}O_2N_4$ (508,4), **Ureid der Caprinsäure** (8).

100 mg Caprinsäure und 205 mg Imid wurden in 6 ccm Äther in der Kälte gelöst und einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Einstellen der Lösung in Eis schieden sich Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 97,5° ab. Der Schmelzpunkt erhöhte sich durch Umkrystallisation aus wenig Methanol auf 98,5°.

5,909 mg Substanz: 0,5547 ccm N (18°, 758 mm).

Ber.: N 11,02.
Gef.: N 10,98.

$C_{33}H_{52}O_2N_4$ (536,4), **Ureid der Laurinsäure** (8).

120 mg Säure und 200 mg Imid wurden in 6 ccm Äther sechs Stunden unter Rückfluß gekocht. Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur und Einstellen in Eis-Kochsalz-Mischung ergab keine Ureidabscheidung. Im Vakuum wurden bei Raumtemperatur zwei Drittel des Lösungsmittels weggenommen; jetzt schieden sich farblose Krystallnadeln ab, die mit in Eis-Kochsalz-Mischung vorgekühltem Äther gewaschen wurden. Umkrystallisation aus Methanol ergab stark lichtbrechende Blättchen vom Schmelzpunkt 78,5°.

6,356 mg Substanz: 0,5909 ccm N (24°, 758 mm).

Ber.: N 10,44.
Gef.: N 10,66.

$C_{35}H_{56}O_2N_4$ (564,5), **Ureid der Myristinsäure** (8).

200 mg Myristinsäure und 310 mg Imid wurden mit 10 ccm Äther 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Verhalten und Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben. Nach Umkrystallisation aus wenig Äther wurden stark lichtbrechende lange Säulen vom Schmelzpunkt 78,5° erhalten.

5,955 mg Substanz: 0,5106 ccm N (24°, 758 mm).

Ber.: N 9,93.
Gef.: N 9,82.

$C_{37}H_{60}O_2N_4$ (592,5), **Ureid der Palmitinsäure** (8).

Die Darstellung erfolgte wie vorstehend bei der Laurinsäure beschrieben. Aus wenig Aceton umkrystallisiert wurden feine, radial angeordnete, farblose Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 81°.

6,443 mg Substanz: 0,5390 ccm N (24°, 759 mm).

Ber.: N 9,46.
Gef.: N 9,60.

$C_{39}H_{64}O_2N_4$ (620,5), **Ureid der Stearinsäure** (8).

0,2 g Säure und 0,25 g Imid, gelöst in 10 ccm Äther, wurden 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Über Nacht hatten sich lange farblose Nadeln abgeschieden. Schmelzpunkt 85°. Umkrystalli-

sation aus Aceton ergab Nadelbüschel von gleichem Schmelzpunkt.

6,780 mg Substanz: 0,5488 ccm N (24°, 759 mm).

Ber.: N 9,03.
Gef.: N 9,22.

$C_{41}H_{42}O_3N_4$ (638,4), **Ureid der β-1-Pyrencarboylpropionsäure** (6).

300 mg Säure und 350 mg Imid wurden 3 Stunden in 25 ccm Äther unter Rückfluß gekocht. Die Farbe der Lösung geht über gelb nach grün und ist in der Durchsicht rot. Da sich in der mit Eis gekühlten Lösung auch nach 24 Stunden keine Krystalle abgeschieden hatten, wurden zwei Drittel des Lösungsmittels im Vakuum weggenommen. Jetzt scheiden sich grüne Krystalle ab. Es wurde aus Aceton umkrystallisiert. Schmelzpunkt 159°.

3,410 mg Substanz: 0,2881 ccm N (26°, 724 mm).

Ber.: N 8,78.
Gef.: N 9,18.

$C_{43}H_{72}O_2N_4$ (676,6), **Ureid der Behensäure** (8).

Die Darstellung erfolgte wie bei der Stearinsäure beschrieben. Durch Umkrystallisation aus Aceton wurden lange Nadelbüschel, stark lichtbrechend, vom Schmelzpunkt 88° erhalten.

6,351 mg Substanz: 0,4528 ccm N (24°, 759 mm).

Ber.: N 8,28.
Gef.: N 8.18.

$C_{46}H_{60}O_4N_8$ (788,0), **Di-Ureid der Fumarsäure** (6).

120 mg Säure und 360 mg Imid (Molekulargewichts-Verhältnis: 1 Säure zu 1 Imid) wurden in 40 ccm Dioxan gelöst. Die klare Lösung färbt sich schnell gelb, orange und schließlich rot. Da am nächsten Tage noch keine Abscheidung eingetreten war, wurde die Hälfte des Lösungsmittels im Vakuum weggenommen. Nunmehr fielen bräunlich-rote Krystalle, die abgesaugt und zweimal mit Äther gewaschen wurden. Schmelzpunkt 151°, erstarrt mit schmutzig-gelbbrauner Farbe bei 152° und schmilzt zum zweitenmal bei 210°. Dasselbe Produkt wurde bei 6stündigem

Kochen von 60 mg Säure und 360 mg Imid (Molekulargewichts-Verhältnis: 1 Säure zu 2 Imid) in Äther unter Rückfluß erhalten. Der Schmelzpunkt lag jedoch 1° tiefer.

6,223 mg Substanz: 0,7693 ccm N (24°, 761 mm).

Ber.: N 14,22.
Gef.: N 14,23.

Bei einer weiteren Bestimmung wurde N 14,36 gefunden.

$C_{52}H_{90}O_2N_4$ (802,7), **Ureid der Melissinsäure** (8).

Die ätherische Lösung der Komponenten wurde 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es wurden kurze Nadelbüschel vom Schmelzpunkt 91,0° erhalten.

7,237 mg Substanz: 0,4410 mg N (24°, 761 mm).

Ber.: N 6,98.
Gef.: N 7,01.

4. Darstellung des s-Di-4-diäthylaminophenyl-thioharnstoffes und des Carbo-di-(p-diäthylamino)-phenylimids.

Die Darstellung lehnt sich eng an die von *F. Zetzsche* und *W. Nerger*[45] für das Carbo-di-(p-dimethylamino)-phenylimid gegebene Vorschrift an.

a) Darstellung des Thioharnstoffes.

100 g Diäthylanilin werden in 250 ccm konz. HCl gelöst (wegen der großen Löslichkeit des darzustellenden Nitrosochlorhydrates wird ohne jeden Wasserzusatz gearbeitet). Die Nitrosierung wird bei —5° C (Außenkühlung mit Eis-Kochsalz) mit einer konzentrierten Lösung von 50 g Natriumnitrit durchgeführt. Nach Beendigung der Nitrosierung wird Kochsalz zugegeben und mehrere Stunden stehen gelassen. Filzige, sehr voluminöse, eigelbe Nadeln, die sich zu Schuppen zusammenballen.

[45] *F. Zetzsche* und *W. Nerger*, B. 73, 467 [1940].

Es wird mit sehr wenig gut gekühlter 2-n Salzsäure, die mit Kochsalz gesättigt ist, gewaschen.

Die Reduktion erfolgt analog wie beim Methylderivat. Wegen der großen Löslichkeit des Thioharnstoffes in Benzol werden vier Fünftel der benzolischen Lösung am absteigenden Kühler abdestilliert, gut gekühlt und mit sehr wenig tiefgekühltem Benzol gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt ist fast farblos, schwach gelbstichig. Die Umkrystallisation des Rohproduktes erfolgt aus absolutem Alkohol. Der erhaltene Thioharnstoff ist rein weiß und hat den Literatur-Schmelzpunkt 167—168° C[46].

b) Entschwefelung des Thioharnstoffes.

Beispiel für einen Ansatz.

10 g Thioharnstoff, 400 ccm Aceton, 20 g PbO, 200 mg Schwefel, Zeit nach PbO-Zugabe: 30 Minuten. Nach erfolgter Filtration durch schnelles Absaugen der noch siedenden Lösung wird das Aceton am absteigenden Kühler abdestilliert, 100 ccm Äther zum Rückstand gegeben und 2 Stunden stehen gelassen. Sodann werden 10 ccm Petroläther zugegeben und nach einer Stunde filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Methanol versetzt und der Äther im Vakuum weggenommen. Das Imid scheidet sich in fast farblosen, schwach hellgelben Nadeln ab. Es wird abgesaugt und mit eisgekühltem Methanol nachgewaschen. Anschließend erfolgt eine Umkrystallisation aus Methanol. Beim Abkühlen scheiden sich rein weiße, sehr lange Nadeln vom Schmelzpunkt 81—82° C ab.

4,395 mg Substanz: 12,045 mg CO_2, 3,195 mg H_2O.

$C_{21}H_{28}N_4$ (336,2). Ber.: C 74,95; H 8,39.
Gef.: C 74,74; H 8,13.

Zum Zweck der Darstellung des noch unbekannten Harnstoffes wurden 100 mg Imid in wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung versetzt, wobei sich der Harnstoff rein weiß ausschied. Es wurde wiederholt mit destilliertem Wasser auf dem Filter gewaschen. Umkrystallisation aus Benzol lieferte zentimeterlange weiße Nadeln vom Schmelzpunkt (korrigiert) 224°, nach Sintern ab 223°.

8,396 mg Substanz: 1,1437 ccm N (23°, 762 mm).

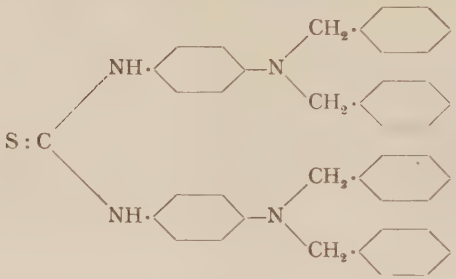
$C_{21}H_{30}ON_4$ (354,2). Ber.: N 15,82.
Gef.: N 15,75.

[46] *W. J. S. Nannton,* Journ. Soc. Chem. Ind. **45**, 376 [1926].

5. Versuch zur Darstellung des Carbo-di-(p-dibenzylamino)-phenylimids.

Die Versuche zur Darstellung dieses Imides waren von dem Gedanken geleitet, daß das vorstehende Imid ein stärkeres Chromophor sein muß, als das Carbo-di-(p-dimethylamino)-phenylimid bzw. Carbo-di-(p-diäthylamino)-phenylimid. Mit Hilfe dieses Imides hätten sich evtl. neue Möglichkeiten der Unterscheidung der Säuren, wie sie mit dem basischen Imid durchgeführt worden sind, ergeben. Es war auch daran gedacht worden, daß mit Hilfe dieses Imides evtl. auch farbige α-alkylierte Acrylsäuren („α-Effekt") erhalten werden könnten.

Für die Darstellung des Imides wurde angestrebt, zunächst den noch unbekannten, dem gesuchten Imid zugrundeliegenden N, N'-Di-4-dibenzylaminophenyl-thioharnstoff darzustellen und diesen dann nach bekannten Methoden zu entschwefeln.



Das für die Darstellung des Thioharnstoffes benötigte N, N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin

$$C_{20}H_{20}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$$

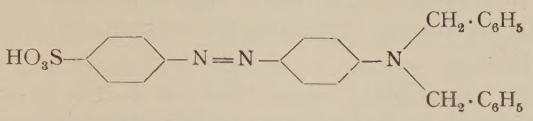
läßt sich entsprechend den Literaturangaben [47, 48].

1. durch Nitrierung bzw. Nitrosierung von Dibenzylanilin und anschließende Reduktion der Nitro- bzw. Nitrosogruppe zur Aminogruppe mit Zinn (Zink) und Salzsäure darstellen [49];
2. durch Erhitzen von p-Nitranilin mit 2 Mol. Benzylchlorid, Natriumacetat und einer Spur Jod; Reduktion des entstehenden Nitrokörpers wie unter 1. beschrieben.

[47] *C. Matzudaira*, B. **20**, 1613 [1887].

[48] *Rauchhodji Dajibhai Desai*, Journ. Indian chem. Soc. V. 425.

Pinnow und *Wiskow*[49] erkannten, daß bei der Methode von *Matzudaira* die Nitrogruppe nicht ausschließlich in p-Stellung eingeführt wird und daß auch 2,4- und 2,6-Dinitro-dibenzylanilin mitgebildet werden. — Die Darstellung entsprechend der Angabe des indischen Autors[48] gelang nicht. Trotz Variierung der Versuchsbedingungen wurde nur Benzylparanitranilin oder ein Gemisch von Benzylparanitranilin und dem gesuchten p-Nitrodibenzylanilin erhalten. Verfasser belegt seine Arbeit auch nicht durch Angabe einer Analyse. Nunmehr wurde ein anderer Weg beschritten. Von *Rupp*[50] ist die Darstellung der p-Dibenzylaminoazobenzolsulfosäure



beschrieben. Dieser in guter Ausbeute leicht zugängliche Azofarbstoff (Darstellung aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Dibenzylanilin in Ameisensäure) wurde zu dem gesuchten Diamin reduziert. Der Farbstoff wird in wenig Alkohol gegeben und unter Umrühren auf einem Wasserbad erwärmt, dann wird anteilsweise eine konzentrierte wäßrige Lösung von $Na_2S_2O_4$ Natriumhyposulfit zugegeben, bis die Lösung entfärbt ist. Mit Ammoniak wird bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Der abgesaugte Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 91,5°[51], lange farblose Nadeln.

Das erhaltene N, N'-Dibenzyl-p-phenylendiamin wurde in wenig Benzol gelöst, Schwefelkohlenstoff zugesetzt und an zwei Arbeitstagen unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht. Der gebildete Thioharnstoff, ein farbloses Krystallpulver, hat den Schmelzpunkt 188,5° (korrigiert) und ist in Benzol und Aceton relativ leicht löslich. Ausbeute quantitativ.

223,4 mg Substanz: 84,1 mg $BaSO_4$.

$C_{41}H_{38}N_4S$ (618,3). Ber.: S 5,18.
Gef.: S 5,17.

Die Entschwefelung dieses Thioharnstoffes zu Imid gelang leider nicht.

---

[49] B. **32**, 913 [1899].

[50] Archiv der Pharmacie **253**, 374.

[51] *C. Matzudaira*, B. **20**, 1613 [1887] gibt den Schmelzpunkt mit 89—90° an

6. Versuch zur Reinigung der Arachinsäure über das Ureid.

Die im Handel erhältlichen Arachinsäurepräparate sind nicht sehr rein. Die Analyse eines solchen Präparates ergab, daß die Verunreinigungen im wesentlichen wohl durch höhere Homologe bedingt sein mußten. Die Acidität der normalen Fettsäuren nimmt mit steigender C-Zahl bekanntlich ab. Es muß angenommen werden, daß bei fraktionierter Imidzugabe zunächst die niederen Fettsäuren mit stärkerer Acidität sich zum Ureid umsetzen und zu allerletzt sich die höchsten Homologen als Ureid abscheiden. Es wurde nun fraktioniert Imid zugesetzt und man sollte annehmen, daß die reinste Arachinsäure sich in den mittleren Fraktionen befindet.

1 g Arachinsäure (*W. Lange* [Henkel & Cie.]) und 0,2 g basisches Imid (d.h. ca. 22% der zu vollständigem Umsatz erforderlichen Imidmenge) wurden mit 50 ccm Äther 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Am nächsten Tage wurde vom ausgeschiedenen Ureid abgesaugt (Produkt I, Ausbeute 300 mg) und zur Lösung wiederum 0,2 g Imid hinzugefügt und 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Am nächsten Tage wurde wieder abfiltriert (Produkt II, Ausbeute 475 mg) und aufs neue 0,2 g Imid zugegeben. Im ganzen wurde so fünfmal je 0,2 g Imid zugegeben. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle ohne weiteres zu entnehmen.

Produkt	I	II	III	IV	V
Ausbeute in Gramm	0,3	0,475	0,4	0,4	0,2
Schmelzpunkt des Ureides in Grad	113,0	113,0	115,5	113,0	116,0
Sintern ab	105,0	109,0	113,0	111,0	114,0
Schmelzpunkt der Ausgangsarachinsäure	70,5				
Schmelzpunkt der durch Verseifung[52] gewonnenen Arachinsäure . .	73,0	74,0	73,5		73,5
Aus der verseiften Arachinsäure neu zur Ureidbildung angesetzt . .		116,0			

[52] Die Verseifung der Ureide ist bereits von *F. Zetzsche* und Mitarbeiter beschrieben; B. 71, 1521 [1938].

7. Darstellung der α-Brommelissinsäure und α-Jodmelissinsäure.

Darstellung der α-Brommelissinsäure.

Die Darstellung der Säure erfolgte nach der von *G. Poncio* für die α-Bromstearinsäure gegebenen Vorschrift[53]. Nach Umkrystallisation aus Petroläther wurden farblose, warzenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 80,5° erhalten[54].

Darstellung der α-Jodmelissinsäure.

Darstellung der Säure: 2,3 g α-Brommelissinsäure und 1 g feingepulvertes Kaliumjodid wurden in 20 ccm absolutem Alkohol 8 Stunden unter Rückfluß im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde in Wasser eingetragen, die zusammenbackende Masse im Mörser zerrieben und auf dem Filter bis zur Halogenfreiheit mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller, bei dem eine noch stark wasserhaltige Substanz erhalten wurde, wurde in siedendem Petroläther gelöst und im Heiztrichter filtriert. Beim Abkühlen schieden sich feine, weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 83—85° aus.

3,817 mg Substanz: 8,761 mg CO_2, 3,575 mg H_2O.

$C_{31}H_{61}O_2J$ (592,4). Ber.: C 62,80; H 10,38.
Gef.: C 62,60; H 10,48.

---

[53] *G. Pencio*, Gazz. chim. Ital. **34** (II), 77 [1904].

[54] *Marie*, A. ch. [7] **7**, 224 [1898] gibt den Schmelzpunkt mit 79,5° an.

Lebenslauf.

Ich wurde am 17. Juni 1912 als Sohn des Großkaufmanns August Röttger in Berlin geboren. Nach Rückkehr meines Vaters aus dem Weltkrieg wurde ich 1919 in das Jahnrealgymnasium zu Berlin eingeschult und verließ es 1931 nach bestandener Maturitätsprüfung. Ich wandte mich sodann dem Studium der Naturwissenschaften, vornehmlich dem der Biologie, an den Universitäten Berlin und Wien zu. Auf zahlreichen Auslandsreisen in den ersten Studienjahren lernte ich fast ganz Europa kennen.

Im Winter 1934/35 beschloß ich Chemiker zu werden und beendete dieses Studium 1938 durch Ablegung des II. Verbandsexamens an der Universität Berlin. Darauf begann ich mit der Ausführung der vorliegenden Dissertation.

Gerhard Röttger.